

PCT/JPG0/06945

日本国特許庁

05.10.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 8月21日

REC'D 28 NOV 2000

出願番号
Application Number:

特願2000-250390

WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

三井化学株式会社

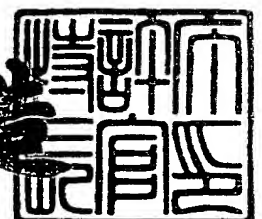
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3092630

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y0A749-530

【提出日】 平成12年 8月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 川 合 浩 二

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 山 下 正 洋

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 道 上 憲 司

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 川 原 信 夫

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 土 肥 靖

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 兼 吉 寛 矛

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 森 亮 二

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第288839号

【出願日】 平成11年10月 8日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【ブルーフの要否】 要

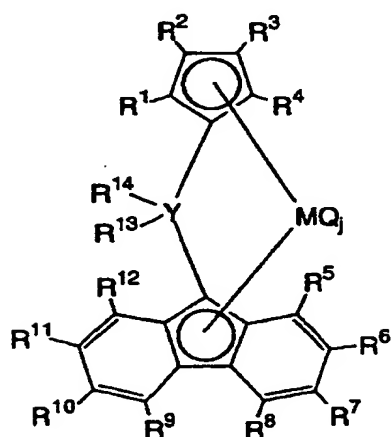
【書類名】 明細書

【発明の名称】 メタロセン化合物、オレフィン重合用触媒及びポリオレフィンの製造方法

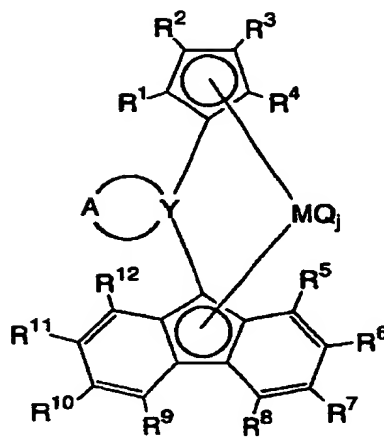
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（1）または（2）で表されることを特徴とするメタロセン化合物；

【化1】



(1)



(2)

（式中、 R^3 は炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^1 から R^{12} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式（1）の場合は R^1 、 R^4 、 R^5 、または R^{12} から選ばれる置換基と R^{13} または R^{14} が互いに結合して環を形成してもよく、Aは一部不飽和結合および／または芳香族環を含んでいてもよい炭素数2～20の2価の炭化水素基であり、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでいてもよく、Yは炭素またはケイ素であり、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。）

【請求項2】 一般式（1）で、 R^1 、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{12} が水素、 R^6 、 R^{11} がtert-ブ

チル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項3】 一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が1-メチル-1-シクロヘキシル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項4】 一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項5】 一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項6】 一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が1,1-ジメチルプロピル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項7】 一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が1-エチル-1-メチルプロピル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項8】 一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が1,1,3-トリメチルブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項9】 一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が1,1-ジメチル

ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項10】 一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{12} が水素、 R^6 、 R^{11} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項11】 一般式(1)で、 R^3 、 R^{13} 、 R^{14} がフェニル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項12】 一般式(1)で、 R^3 がトリメチルシリル、 R^{13} 、 R^{14} がフェニル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項13】 一般式(1)で、 R^{13} がメチル、 R^{14} がフェニル、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項14】 一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がエチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項15】 一般式(2)で、 R^1 がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項 1 6】 一般式 (2) で、 R^1 がメチル、 R^3 が tert-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が tert-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_5-$ である請求項 1 に記載のメタロセン化合物。

【請求項 1 7】 一般式 (2) で、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{12} が水素、 R^6 、 R^{11} が tert-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_5-$ である請求項 1 に記載のメタロセン化合物。

【請求項 1 8】 一般式 (2) で、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が tert-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_5-$ である請求項 1 に記載のメタロセン化合物。

【請求項 1 9】 一般式 (2) で、 R^3 が tert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が tert-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_4-$ であるメタロセン化合物。

【請求項 2 0】 一般式 (2) で、 R^3 が 1,1-ジメチルプロピル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が tert-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_5-$ である請求項 1 に記載のメタロセン化合物。

【請求項 2 1】 一般式 (2) で、 R^3 が tert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_4-$ である請求項 1 に記載のメタロセン化合物。

【請求項 2 2】 一般式 (1) で、 R^1 、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が tert-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が tert-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 である請求項 1 に記載のメタロセン化合物。

【請求項 2 3】 一般式 (1) で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が tert-ブチル

、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項24】 一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項25】 一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項26】 一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がフェニル、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項27】 請求項1ないし26のいずれかに記載の一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項28】

(A) 請求項1ないし26のいずれかに記載の一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項29】 請求項28に記載のオレフィン重合用触媒と(C)微粒子状担体とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項30】 請求項2～4のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の

存在下に、オレフィンを重合することを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

【請求項 3 1】 ポリオレフィンが少なくとも 2 種類以上のオレフィンからなる共重合体である請求項 3 0 に記載のポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の技術分野】

本発明は、特定の構造を有するメタロセン化合物とそれを含むオレフィン重合用触媒、及びポリオレフィンの製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【発明の技術的背景】

オレフィン重合用の均一系触媒としては、いわゆるメタロセン化合物がよく知られている。通常のメタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する方法、特に α -オレフィンを立体規則性重合する方法は、W.Kaminskyらによってアイソタクティック重合が報告されて以来 (Angew.Chem.Int.Ed.Engl,24,507(1985)) 多くの改良がなされている。これらの改良例として、メタロセン化合物のリガンド部分のシクロペンタジエニル基の水素の幾つかをアルキル基で置換した C 2 対称構造を有するメタロセン化合物が報告されており (山崎ら、Chemistry Letters, 1853 (1989)、特開平 4 - 2 6 8 3 0 7 号公報等)、また、同様な試みとして C 2 対称構造を有するビスインデニル誘導体をリガンドとするメタロセン化合物により、オレフィン重合体のアイソタクティック立体規則性を改良しようとする試みが数多く報告されている (例えば、Angew.Chem.Int.Ed.Engl,31,1347(1992)、Organometallics,13,954(1994)等)。

【0 0 0 3】

しかしながら、C 2 対称構造のメタロセン化合物は通常ラセミ体とメソ体の混合物として得られ、ラセミ体のみがアイソタクティック重合体を与えメソ体からはアタクティックな重合体しか得られない為、アイソタクティック重合体を選択的に得るためにはラセミ体とメソ体を分離する必要がある。

一方、J.A.Ewenは、シクロペンタジエニル基とフルオレニル基をジメチルメチレンで架橋した C s 対称構造を有するメタロセン化合物が、 α -オレフィンをシ

ンジオタクティックな立体規則性で重合することを見出した (J. Am. Chem. Soc., 110, 6255 (1988))。このメタロセンの改良として、フルオレニル基の 2 位と 7 位に tert-ブチル基を導入することにより、シンジオタクティック立体規則性をさらに制御する試みがなされている (特開平 4 - 6 9 3 9 4 号公報)。

【 0 0 0 4 】

さらに、上述の C₂ 対称、C_s 対称とは異なる、C₁ 対称構造を有するメタロセン化合物により、アイソタクティックな重合体を合成する試みも報告されている (例えば特開平 3 - 1 9 3 7 9 6、特開平 6 - 1 2 2 7 1 8、EP 0881236 等)。

しかしながら、これらのメタロセン化合物の重合性能は未だ充分ではなく、更に重合性能の優れたメタロセン化合物の出現が望まれていた。

【 0 0 0 5 】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、特定の構造を有するメタロセン化合物とそれを含むオレフィン重合用触媒、及びポリオレフィンの製造方法を提供することを目的としている。

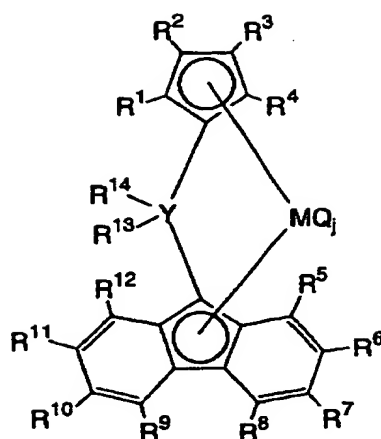
【 0 0 0 6 】

【発明の概要】

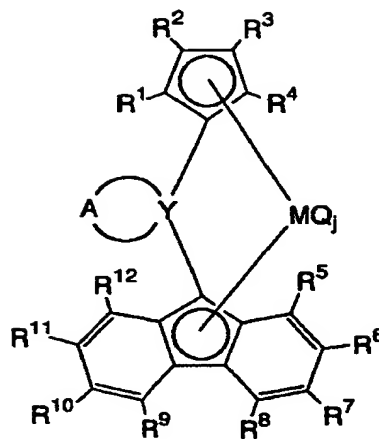
本発明に係るメタロセン化合物は、下記一般式 (1) または (2) で表されることを特徴としている。

【 0 0 0 7 】

【化2】



(1)



(2)

【0008】

(式中、 R^3 は炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^1 から R^{12} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式(1)の場合は R^1 、 R^4 、 R^5 、または R^{12} から選ばれる置換基と R^{13} または R^{14} が互いに結合して環を形成してもよく、Aは一部不飽和結合および/または芳香族環を含んでいてもよい炭素数2～20の2価の炭化水素基であり、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでいてもよく、Yは炭素またはケイ素であり、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。)

また本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物を含むことを特徴としている。

【0009】

さらに本発明に係るポリオレフィンの製造方法は、上記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いて、ポリオレフィンを製造することを特徴としている。

【0010】

【発明の具体的な説明】

以下本発明に係わるメタロセン化合物、オレフィン重合用触媒及びポリオレフィンの製造方法について具体的に説明する。

本発明において、上記一般式（１）または（２）の R^3 は炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれる。

【 0 0 1 1 】

炭化水素基としては、好ましくは炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 7 ～ 2 0 のアリールアルキル基、炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基、または炭素数 7 ～ 2 0 のアルキルアリール基であり、1 つ以上の環構造を含んでいてもよい。その具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル、1-アダマンチル、2-アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル、メンチル、ノルボルニル、ベンジル、2-フェニルエチル、1-テトラヒドロナフチル、1-メチル-1-テトラヒドロナフチル、フェニル、ナフチル、トリル等が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

ケイ素含有炭化水素基としては、好ましくはケイ素数 1 ～ 4、炭素数 3 ～ 2 0 のアルキルまたはアリールシリル基であり、その具体例としては、トリメチルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。なお、 R^3 は立体的に嵩高い置換基であることが好ましく、炭素数 4 以上の置換基であることがより好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明において、上記一般式（１）または（２）の R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。好ましい炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げることができる。

【 0 0 1 4 】

シクロペンタジエニル環上の R^1 から R^4 までの隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。そのような置換シクロペンタジエニル基として、インデニル、2-メチルインデニル、テトラヒドロインデニル、2-メチルテトラヒドロインデニル、2,4,4-トリメチルテトラヒドロインデニル等を挙げることができる。

【 0 0 1 5 】

また、フルオレン環上の R^5 から R^{12} までの隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。そのような置換フルオレニル基として、ベンゾフルオレニル、ジベンゾフルオレニル、オクタヒドロジベンゾフルオレニル、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル等を挙げることができる。

さらに、フルオレン環上の R^5 から R^{12} の置換基は、合成上の容易さから左右対称、すなわち R^5 と R^{12} 、 R^6 と R^{11} 、 R^7 と R^{10} 、 R^8 と R^9 が同一の基であることが好ましく、無置換フルオレン、3,6-二置換フルオレン、2,7-二置換フルオレンまたは2,3,6,7-四置換フルオレンであることがより好ましい。ここでフルオレン環上の3位、6位、2位、7位はそれぞれ R^7 、 R^{10} 、 R^6 、 R^{11} に対応する。

【 0 0 1 6 】

Yは炭素またはケイ素である。一般式(1)の場合は、 R^{13} と R^{14} はYと結合し、架橋部として置換メチレン基または置換シリレン基を構成する。好ましい具体例として、例えば、メチレン、ジメチルメチレン、ジイソプロピルメチレン、メチルtert-ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレンまたはジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチルtert-ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン等を挙げることができる。

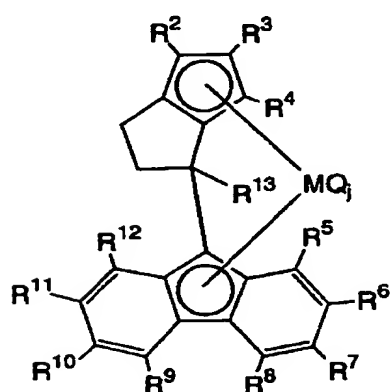
【 0 0 1 7 】

また、一般式(1)の場合は、 R^1 、 R^4 、 R^5 、または R^{12} から選ばれる置換

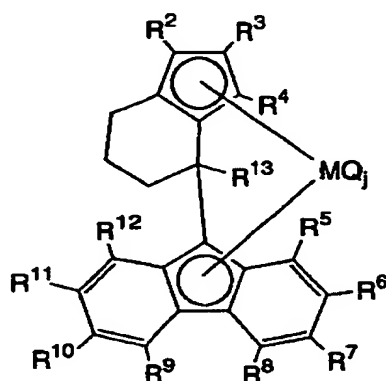
基と、架橋部の R^{13} または R^{14} が互いに結合して環を形成してもよい。そのような構造の一例として、 R^1 と R^{14} が互いに結合して環を形成した場合を下記に例示してあるが、架橋部とシクロペンタジエニル基が一体となり、一般式 [3] のようなテトラヒドロペンタレン骨格や、一般式 [4] のようなテトラヒドロインデニル骨格を形成してもよい。また同様に、架橋部とフルオレニル基が互いに結合して環を形成してもよい。

【0018】

【化3】



[3]



[4]

【0019】

一般式 (2) の場合は、Y は一部不飽和結合および／または芳香族環を含んでもよい炭素数 2 ～ 20 の 2 価の炭化水素基 A と結合し、シクロアルキリデン基またはシクロメチレンシリレン基等を構成する。また、A は Y と共に形成する環を含めて 2 つ以上の環構造を含んでもよい。好ましい具体例として、例えば、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ビスクロ [3.3.1] ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレン等を挙げることができる。

【0020】

本発明において、一般式 [1] の M は、周期表第 4 族から選ばれる金属であり

、Mとしてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。Qはハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、アニオン配位子、または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げる事ができる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。これらのうち、Qは同一でも異なった組み合わせでもよいが、少なくとも一つはハロゲンまたはアルキル基であるのが好ましい。

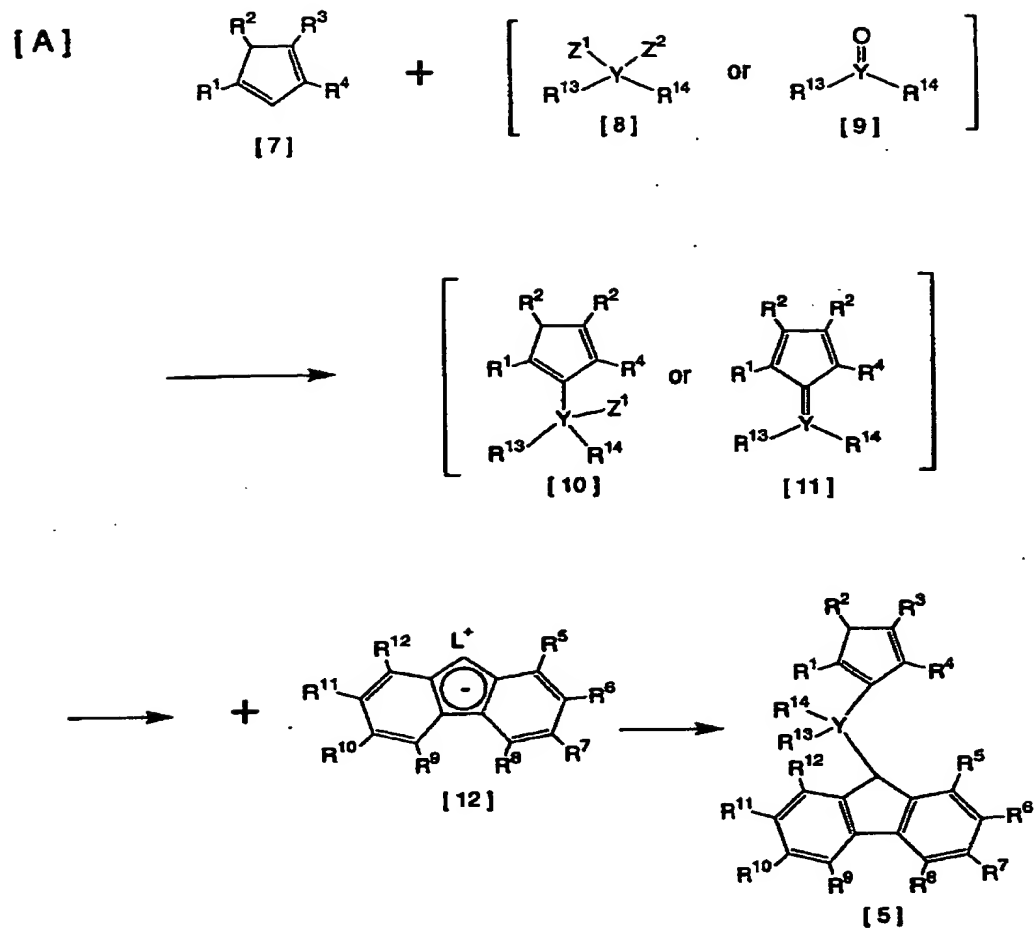
【0021】

次に、本発明で用いる一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物の製造法を、以下具体的に例を挙げて説明するが、これは発明の範囲を制限するものではなく、公知のいかなる方法で製造されてもよい。

まず一般式(1)の前駆体化合物[5]は、下記式[A]または[B]のような方法で製造することができる。

【0022】

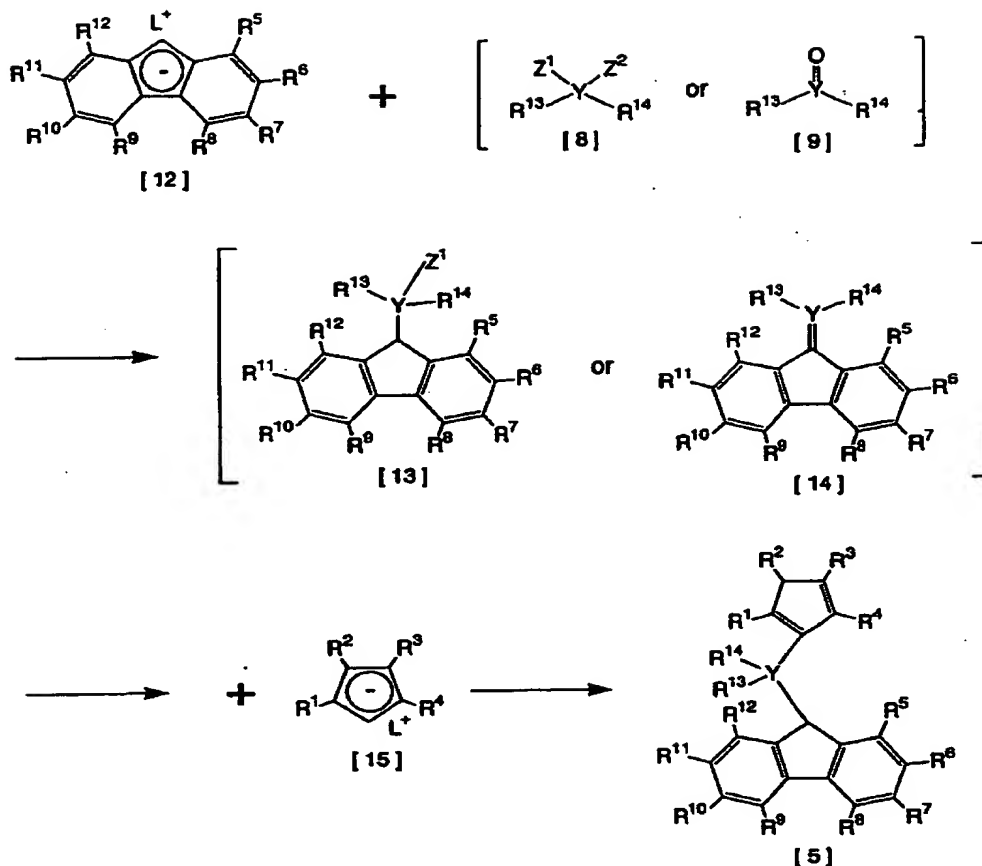
【化 4】



【0023】

【化5】

【B】



【0024】

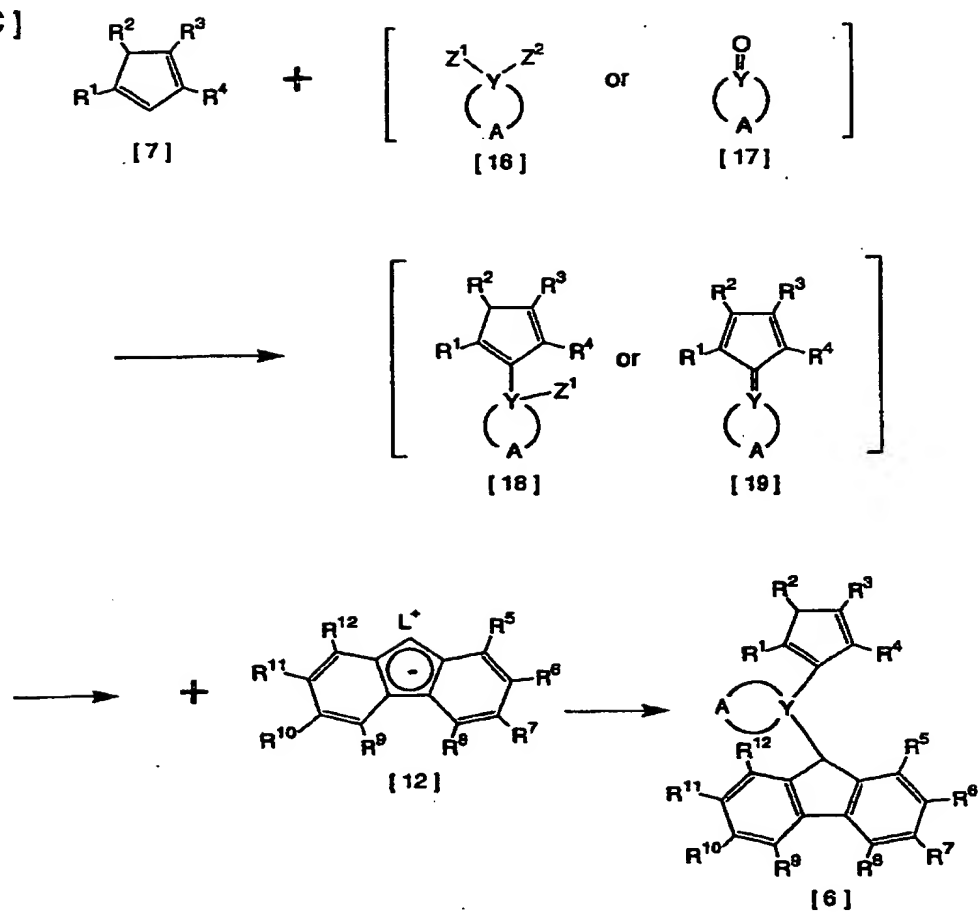
(式中、 $R^1 \sim R^{14}$ 、 Y は一般式(1)と同一であり、 L はアルカリ金属である。 Z^1 、 Z^2 はハロゲンまたはアニオン配位子であり、これらは同一でも、または異なる組合せでもよい。また、[7]、[10]、[5]はシクロペンタジエニル環における2重結合の位置のみが異なる異性体の存在を考慮することができ、それらのうちの一種のみ例示してあるが、シクロペンタジエニル環における2重結合の位置のみが異なる他の異性体であっても良く、またはそれらの混合物であっても良い。)

また、一般式(2)の前駆体化合物[6]は、下記式[C]または[D]のような方法で製造することができる。

【0025】

【化 6】

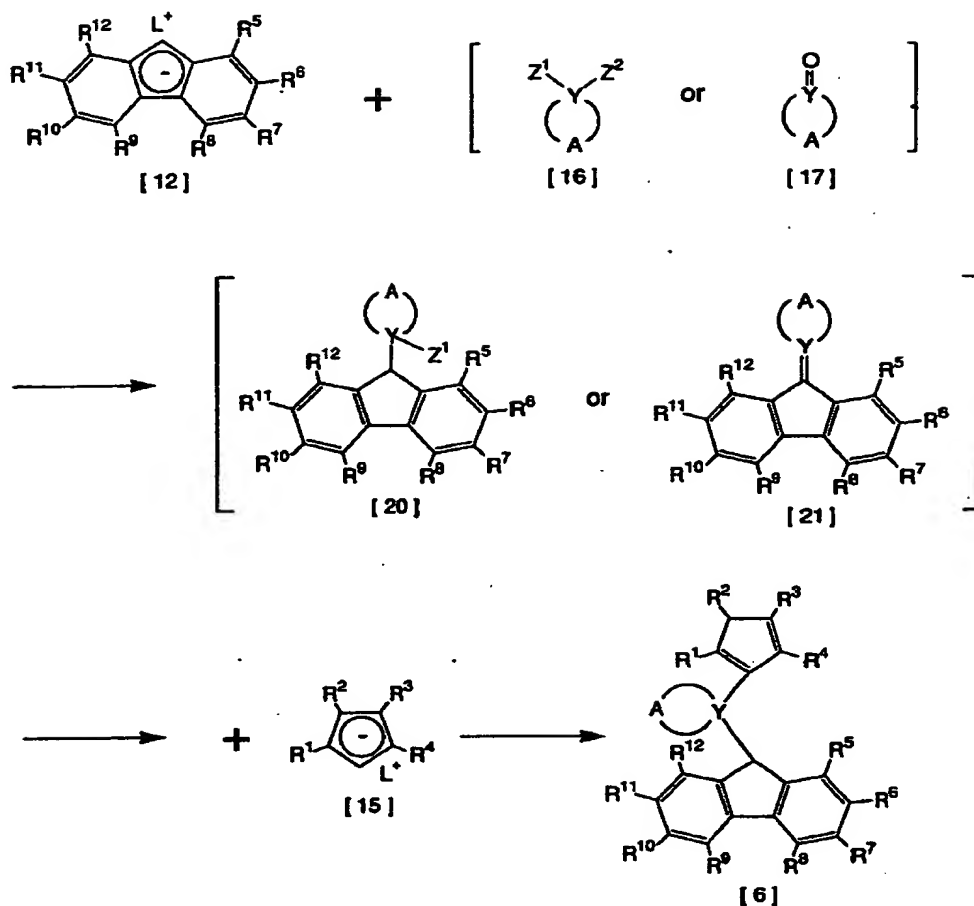
【C】



【0026】

【化 7】

【D】



【0027】

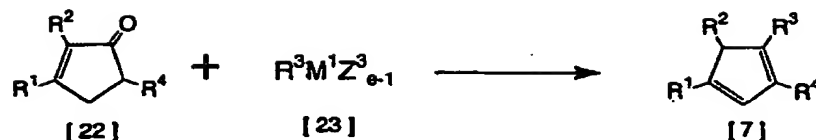
(式中、 $R^1 \sim R^{14}$ 、 Y 、 A は一般式(2)と同一であり、 L はアルカリ金属である。 Z^1 、 Z^2 はハロゲンまたはアニオン配位子であり、これらは同一でも、または異なる組合せでもよい。また、[18]、[6]は、シクロペンタジエニル環における2重結合の位置のみが異なる異性体の存在を考慮することができ、それらのうちの一種のみ例示してあるが、シクロペンタジエニル環における2重結合の位置のみが異なる他の異性体であっても良く、またはそれらの混合物であっても良い。)

さらに一般式(1)、(2)の共通前駆体である[7]は、例えば下記式[E]、[F]のような方法で製造することができる。

【0028】

【化 8】

【E】



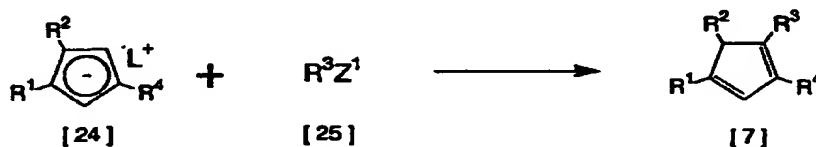
【0029】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、一般式(1)または(2)と同一であり、 M^1 はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である。 Z^3 は R^3 と同一であるか、またはハロゲンまたはアニオン配位子である。また e は M^1 の価数である。)

【0030】

【化 9】

【F】



【0031】

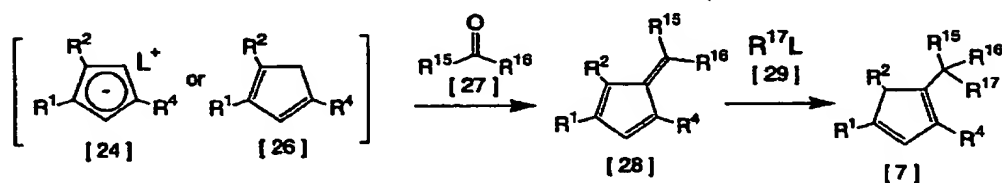
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、一般式(1)または(2)と同一であり、 L はアルカリ金属、 Z^1 はハロゲンまたはアニオン配位子である。)

さらに R^3 が $\text{C} \text{R}^{15} \text{R}^{16} \text{R}^{17}$ で表される置換基の場合には、一般式【G】のよ
うな方法によっても【7】を製造することができる。

【0032】

【化 10】

【G】



【0033】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 は一般式(1)または(2)と同一であり、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一で

も異なっているとしてもよく、Lはアルカリ金属である。)

上記[E]～[G]の方法においては、置換基 R^3 の導入方法を例示してあるが、 R^1 、 R^2 、 R^4 についても、同様の方法により導入することが可能である。

【0034】

上記一般式[A]～[G]の反応に用いられるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウムまたはカリウムが挙げられ、アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウムが挙げられる。また、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。

【0035】

次に、一般式[5]または[6]の前駆体化合物からメタロセン化合物を製造する例を以下に示すが、これは発明の範囲を制限するものではなく、公知のいかなる方法で製造されてもよい。

一般式[A]、[B]または一般式[C]、[D]の反応で得られた一般式[5]または[6]の前駆体化合物は、有機溶媒中でアルカリ金属、水素化アルカリ金属または有機アルカリ金属と、反応温度が -80°C ～ 200°C の範囲で接触させることで、ジアルカリ金属塩とする。

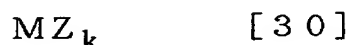
【0036】

上記反応で用いられる有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素、またはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、またはTHF、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル、またはジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

【0037】

また上記反応で用いられるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、水素化アルカリ金属としては、水素化ナトリウム、水素化カリウム等が挙げられ、有機アルカリ金属としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム等が挙げられる。

次に上記の該ジアルカリ金属塩を、一般式 [30]



(式中、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Zはハロゲン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、kは3～6の整数である。)

で表される化合物と、有機溶媒中で反応させることで、一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物を合成することができる。

【0038】

一般式[30]で表される化合物の好ましい具体的として、三価または四価のチタニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、四価のジルコニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、四価のハフニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、またはこれらのTHF、ジエチルエーテル、ジオキサンまたは1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類との錯体を挙げるができる。

【0039】

また、用いられる有機溶媒としては前記と同様のものを挙げるができる。該ジアルカリ金属塩と一般式[30]で表される化合物との反応は、好ましくは等モル反応で行い、前記の有機溶媒中で、反応温度が-80℃～200℃の範囲で行うことができる。

反応で得られたメタロセン化合物は、抽出、再結晶、昇華等の方法により、単離・精製を行うことができる。

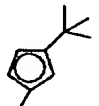
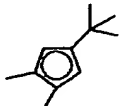
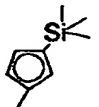
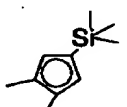
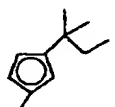
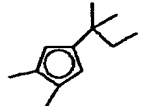
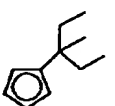
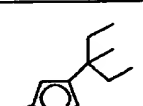
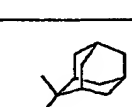
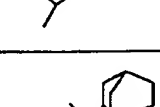
【0040】

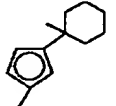
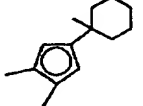
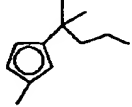
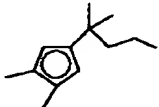
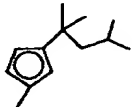
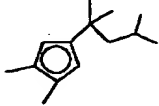
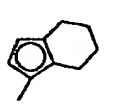
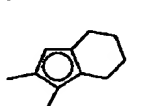
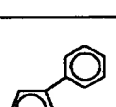
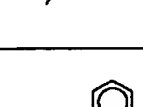
以下に本発明における上記メタロセン化合物の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。まずメタロセン化合物の MQ_j (金属部分)を除いたリガンド構造を、表記上、Cp (シクロペンタジエニル環部分)、Bridge (架橋部分)、Flu (フルオレニル環部分)の3つに分け、それぞれの部分構造の具体例を、及びそれらの組み合わせによるリガンド構造の具体例を以下に示す。

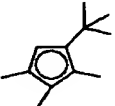
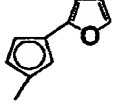
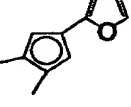
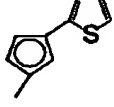
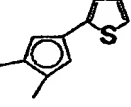
【0041】

【化 11】

Cp の具体例

	a1
	a2
	a3
	a4
	a5
	a6
	a7
	a8
	a9
	a10


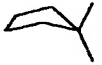
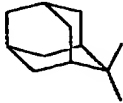


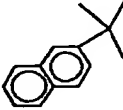
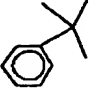

	a11
	a12
	a13
	a14
	a15
	a16
	a17
	a18
	a19
	a20

	a21
	a22
	a23
	a24
	a25

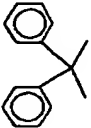

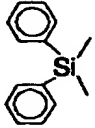




【0042】

【化12】

Bridge の具体例

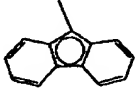
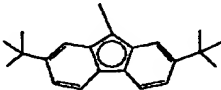
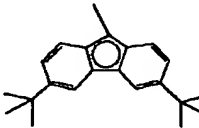
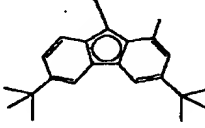
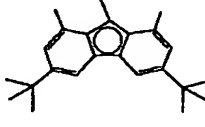
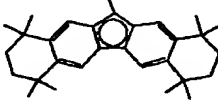
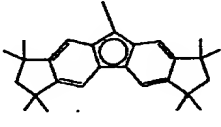
	b1
	b2
	b3
	b4
	b5
	b6
	b7
	b8

【0043】

	b9
	b10
	b11
	b12
	b13
	b14
	b15

【化 1 3】

Flu の具体例

	c1
	c2
	c3
	c4
	c5
	c6
	c7

【 0 0 4 4】

リガンド構造の具体例を以下の表に示す。

【 0 0 4 5】

【表 1】

No.	Cp	Bridge	Flu
1	a 1	b 1	c 1
2	a 2	b 1	c 1
3	a 3	b 1	c 1
4	a 4	b 1	c 1
5	a 5	b 1	c 1
6	a 6	b 1	c 1
7	a 7	b 1	c 1
8	a 8	b 1	c 1
9	a 9	b 1	c 1
10	a 10	b 1	c 1
11	a 11	b 1	c 1
12	a 12	b 1	c 1
13	a 13	b 1	c 1
14	a 14	b 1	c 1
15	a 15	b 1	c 1
16	a 16	b 1	c 1
17	a 17	b 1	c 1
18	a 18	b 1	c 1
19	a 19	b 1	c 1
20	a 20	b 1	c 1
21	a 21	b 1	c 1
22	a 22	b 1	c 1
23	a 23	b 1	c 1
24	a 24	b 1	c 1
25	a 25	b 1	c 1
26	a 1	b 2	c 1
27	a 2	b 2	c 1
28	a 3	b 2	c 1
29	a 4	b 2	c 1
30	a 5	b 2	c 1
31	a 6	b 2	c 1
32	a 7	b 2	c 1
33	a 8	b 2	c 1
34	a 9	b 2	c 1
35	a 10	b 2	c 1
36	a 11	b 2	c 1
37	a 12	b 2	c 1
38	a 13	b 2	c 1
39	a 14	b 2	c 1
40	a 15	b 2	c 1
41	a 16	b 2	c 1
42	a 17	b 2	c 1
43	a 18	b 2	c 1
44	a 19	b 2	c 1
45	a 20	b 2	c 1
46	a 21	b 2	c 1
47	a 22	b 2	c 1

【表 2】

No.	Cp	Bridge	Flu
48	a 23	b 2	c 1
49	a 24	b 2	c 1
50	a 25	b 2	c 1
51	a 1	b 3	c 1
52	a 2	b 3	c 1
53	a 3	b 3	c 1
54	a 4	b 3	c 1
55	a 5	b 3	c 1
56	a 6	b 3	c 1
57	a 7	b 3	c 1
58	a 8	b 3	c 1
59	a 9	b 3	c 1
60	a 10	b 3	c 1
61	a 11	b 3	c 1
62	a 12	b 3	c 1
63	a 13	b 3	c 1
64	a 14	b 3	c 1
65	a 15	b 3	c 1
66	a 16	b 3	c 1
67	a 17	b 3	c 1
68	a 18	b 3	c 1
69	a 19	b 3	c 1
70	a 20	b 3	c 1
71	a 21	b 3	c 1
72	a 22	b 3	c 1
73	a 23	b 3	c 1
74	a 24	b 3	c 1
75	a 25	b 3	c 1
76	a 1	b 4	c 1
77	a 2	b 4	c 1
78	a 3	b 4	c 1
79	a 4	b 4	c 1
80	a 5	b 4	c 1
81	a 6	b 4	c 1
82	a 7	b 4	c 1
83	a 8	b 4	c 1
84	a 9	b 4	c 1
85	a 10	b 4	c 1
86	a 11	b 4	c 1
87	a 12	b 4	c 1
88	a 13	b 4	c 1
89	a 14	b 4	c 1
90	a 15	b 4	c 1
91	a 16	b 4	c 1
92	a 17	b 4	c 1
93	a 18	b 4	c 1
94	a 19	b 4	c 1

【0047】

【表 3】

No.	Cp	Bridge	Flu
95	a 20	b 4	c 1
96	a 21	b 4	c 1
97	a 22	b 4	c 1
98	a 23	b 4	c 1
99	a 24	b 4	c 1
100	a 25	b 4	c 1
101	a 1	b 5	c 1
102	a 2	b 5	c 1
103	a 3	b 5	c 1
104	a 4	b 5	c 1
105	a 5	b 5	c 1
106	a 6	b 5	c 1
107	a 7	b 5	c 1
108	a 8	b 5	c 1
109	a 9	b 5	c 1
110	a 10	b 5	c 1
111	a 11	b 5	c 1
112	a 12	b 5	c 1
113	a 13	b 5	c 1
114	a 14	b 5	c 1
115	a 15	b 5	c 1
116	a 16	b 5	c 1
117	a 17	b 5	c 1
118	a 18	b 5	c 1
119	a 19	b 5	c 1
120	a 20	b 5	c 1
121	a 21	b 5	c 1
122	a 22	b 5	c 1
123	a 23	b 5	c 1
124	a 24	b 5	c 1
125	a 25	b 5	c 1
126	a 1	b 6	c 1
127	a 2	b 6	c 1
128	a 3	b 6	c 1
129	a 4	b 6	c 1
130	a 5	b 6	c 1
131	a 6	b 6	c 1
132	a 7	b 6	c 1
133	a 8	b 6	c 1
134	a 9	b 6	c 1
135	a 10	b 6	c 1
136	a 11	b 6	c 1
137	a 12	b 6	c 1
138	a 13	b 6	c 1
139	a 14	b 6	c 1
140	a 15	b 6	c 1
141	a 16	b 6	c 1

【0048】

【表 4】

No.	Cp	Bridge	Flu
142	a 17	b 6	c 1
143	a 18	b 6	c 1
144	a 19	b 6	c 1
145	a 20	b 6	c 1
146	a 21	b 6	c 1
147	a 22	b 6	c 1
148	a 23	b 6	c 1
149	a 24	b 6	c 1
150	a 25	b 6	c 1
151	a 1	b 7	c 1
152	a 2	b 7	c 1
153	a 3	b 7	c 1
154	a 4	b 7	c 1
155	a 5	b 7	c 1
156	a 6	b 7	c 1
157	a 7	b 7	c 1
158	a 8	b 7	c 1
159	a 9	b 7	c 1
160	a 10	b 7	c 1
161	a 11	b 7	c 1
162	a 12	b 7	c 1
163	a 13	b 7	c 1
164	a 14	b 7	c 1
165	a 15	b 7	c 1
166	a 16	b 7	c 1
167	a 17	b 7	c 1
168	a 18	b 7	c 1
169	a 19	b 7	c 1
170	a 20	b 7	c 1
171	a 21	b 7	c 1
172	a 22	b 7	c 1
173	a 23	b 7	c 1
174	a 24	b 7	c 1
175	a 25	b 7	c 1
176	a 1	b 8	c 1
177	a 2	b 8	c 1
178	a 3	b 8	c 1
179	a 4	b 8	c 1
180	a 5	b 8	c 1
181	a 6	b 8	c 1
182	a 7	b 8	c 1
183	a 8	b 8	c 1
184	a 9	b 8	c 1
185	a 10	b 8	c 1
186	a 11	b 8	c 1
187	a 12	b 8	c 1
188	a 13	b 8	c 1

【0049】

【表 5】

No.	Cp	Bridge	Flu
189	a 14	b 8	c 1
190	a 15	b 8	c 1
191	a 16	b 8	c 1
192	a 17	b 8	c 1
193	a 18	b 8	c 1
194	a 19	b 8	c 1
195	a 20	b 8	c 1
196	a 21	b 8	c 1
197	a 22	b 8	c 1
198	a 23	b 8	c 1
199	a 24	b 8	c 1
200	a 25	b 8	c 1
201	a 1	b 9	c 1
202	a 2	b 9	c 1
203	a 3	b 9	c 1
204	a 4	b 9	c 1
205	a 5	b 9	c 1
206	a 6	b 9	c 1
207	a 7	b 9	c 1
208	a 8	b 9	c 1
209	a 9	b 9	c 1
210	a 10	b 9	c 1
211	a 11	b 9	c 1
212	a 12	b 9	c 1
213	a 13	b 9	c 1
214	a 14	b 9	c 1
215	a 15	b 9	c 1
216	a 16	b 9	c 1
217	a 17	b 9	c 1
218	a 18	b 9	c 1
219	a 19	b 9	c 1
220	a 20	b 9	c 1
221	a 21	b 9	c 1
222	a 22	b 9	c 1
223	a 23	b 9	c 1
224	a 24	b 9	c 1
225	a 25	b 9	c 1
226	a 1	b 10	c 1
227	a 2	b 10	c 1
228	a 3	b 10	c 1
229	a 4	b 10	c 1
230	a 5	b 10	c 1
231	a 6	b 10	c 1
232	a 7	b 10	c 1
233	a 8	b 10	c 1
234	a 9	b 10	c 1
235	a 10	b 10	c 1

【 0 0 5 0 】

【表 6】

No.	Cp	Bridge	Flu
236	a 11	b 10	c 1
237	a 12	b 10	c 1
238	a 13	b 10	c 1
239	a 14	b 10	c 1
240	a 15	b 10	c 1
241	a 16	b 10	c 1
242	a 17	b 10	c 1
243	a 18	b 10	c 1
244	a 19	b 10	c 1
245	a 20	b 10	c 1
246	a 21	b 10	c 1
247	a 22	b 10	c 1
248	a 23	b 10	c 1
249	a 24	b 10	c 1
250	a 25	b 10	c 1
251	a 1	b 11	c 1
252	a 2	b 11	c 1
253	a 3	b 11	c 1
254	a 4	b 11	c 1
255	a 5	b 11	c 1
256	a 6	b 11	c 1
257	a 7	b 11	c 1
258	a 8	b 11	c 1
259	a 9	b 11	c 1
260	a 10	b 11	c 1
261	a 11	b 11	c 1
262	a 12	b 11	c 1
263	a 13	b 11	c 1
264	a 14	b 11	c 1
265	a 15	b 11	c 1
266	a 16	b 11	c 1
267	a 17	b 11	c 1
268	a 18	b 11	c 1
269	a 19	b 11	c 1
270	a 20	b 11	c 1
271	a 21	b 11	c 1
272	a 22	b 11	c 1
273	a 23	b 11	c 1
274	a 24	b 11	c 1
275	a 25	b 11	c 1
276	a 1	b 12	c 1
277	a 2	b 12	c 1
278	a 3	b 12	c 1
279	a 4	b 12	c 1
280	a 5	b 12	c 1
281	a 6	b 12	c 1
282	a 7	b 12	c 1

【 0 0 5 1 】

【表 7】

No.	Cp	Bridge	Flu
283	a 8	b 12	c 1
284	a 9	b 12	c 1
285	a 10	b 12	c 1
286	a 11	b 12	c 1
287	a 12	b 12	c 1
288	a 13	b 12	c 1
289	a 14	b 12	c 1
290	a 15	b 12	c 1
291	a 16	b 12	c 1
292	a 17	b 12	c 1
293	a 18	b 12	c 1
294	a 19	b 12	c 1
295	a 20	b 12	c 1
296	a 21	b 12	c 1
297	a 22	b 12	c 1
298	a 23	b 12	c 1
299	a 24	b 12	c 1
300	a 25	b 12	c 1
301	a 1	b 13	c 1
302	a 2	b 13	c 1
303	a 3	b 13	c 1
304	a 4	b 13	c 1
305	a 5	b 13	c 1
306	a 6	b 13	c 1
307	a 7	b 13	c 1
308	a 8	b 13	c 1
309	a 9	b 13	c 1
310	a 10	b 13	c 1
311	a 11	b 13	c 1
312	a 12	b 13	c 1
313	a 13	b 13	c 1
314	a 14	b 13	c 1
315	a 15	b 13	c 1
316	a 16	b 13	c 1
317	a 17	b 13	c 1
318	a 18	b 13	c 1
319	a 19	b 13	c 1
320	a 20	b 13	c 1
321	a 21	b 13	c 1
322	a 22	b 13	c 1
323	a 23	b 13	c 1
324	a 24	b 13	c 1
325	a 25	b 13	c 1
326	a 1	b 14	c 1
327	a 2	b 14	c 1
328	a 3	b 14	c 1
329	a 4	b 14	c 1

【表 8】

No.	Cp	Bridge	Flu
330	a 5	b 14	c 1
331	a 6	b 14	c 1
332	a 7	b 14	c 1
333	a 8	b 14	c 1
334	a 9	b 14	c 1
335	a 10	b 14	c 1
336	a 11	b 14	c 1
337	a 12	b 14	c 1
338	a 13	b 14	c 1
339	a 14	b 14	c 1
340	a 15	b 14	c 1
341	a 16	b 14	c 1
342	a 17	b 14	c 1
343	a 18	b 14	c 1
344	a 19	b 14	c 1
345	a 20	b 14	c 1
346	a 21	b 14	c 1
347	a 22	b 14	c 1
348	a 23	b 14	c 1
349	a 24	b 14	c 1
350	a 25	b 14	c 1
351	a 1	b 15	c 1
352	a 2	b 15	c 1
353	a 3	b 15	c 1
354	a 4	b 15	c 1
355	a 5	b 15	c 1
356	a 6	b 15	c 1
357	a 7	b 15	c 1
358	a 8	b 15	c 1
359	a 9	b 15	c 1
360	a 10	b 15	c 1
361	a 11	b 15	c 1
362	a 12	b 15	c 1
363	a 13	b 15	c 1
364	a 14	b 15	c 1
365	a 15	b 15	c 1
366	a 16	b 15	c 1
367	a 17	b 15	c 1
368	a 18	b 15	c 1
369	a 19	b 15	c 1
370	a 20	b 15	c 1
371	a 21	b 15	c 1
372	a 22	b 15	c 1
373	a 23	b 15	c 1
374	a 24	b 15	c 1
375	a 25	b 15	c 1
376	a 1	b 1	c 2

【 0 0 5 3 】

【表 9】

No.	Cp	Bridge	Flu
377	a 2	b 1	c 2
378	a 3	b 1	c 2
379	a 4	b 1	c 2
380	a 5	b 1	c 2
381	a 6	b 1	c 2
382	a 7	b 1	c 2
383	a 8	b 1	c 2
384	a 9	b 1	c 2
385	a 10	b 1	c 2
386	a 11	b 1	c 2
387	a 12	b 1	c 2
388	a 13	b 1	c 2
389	a 14	b 1	c 2
390	a 15	b 1	c 2
391	a 16	b 1	c 2
392	a 17	b 1	c 2
393	a 18	b 1	c 2
394	a 19	b 1	c 2
395	a 20	b 1	c 2
396	a 21	b 1	c 2
397	a 22	b 1	c 2
398	a 23	b 1	c 2
399	a 24	b 1	c 2
400	a 25	b 1	c 2
401	a 1	b 2	c 2
402	a 2	b 2	c 2
403	a 3	b 2	c 2
404	a 4	b 2	c 2
405	a 5	b 2	c 2
406	a 6	b 2	c 2
407	a 7	b 2	c 2
408	a 8	b 2	c 2
409	a 9	b 2	c 2
410	a 10	b 2	c 2
411	a 11	b 2	c 2
412	a 12	b 2	c 2
413	a 13	b 2	c 2
414	a 14	b 2	c 2
415	a 15	b 2	c 2
416	a 16	b 2	c 2
417	a 17	b 2	c 2
418	a 18	b 2	c 2
419	a 19	b 2	c 2
420	a 20	b 2	c 2
421	a 21	b 2	c 2
422	a 22	b 2	c 2
423	a 23	b 2	c 2

【表 1 0】

No.	Cp	Bridge	Flu
424	a 24	b 2	c 2
425	a 25	b 2	c 2
426	a 1	b 3	c 2
427	a 2	b 3	c 2
428	a 3	b 3	c 2
429	a 4	b 3	c 2
430	a 5	b 3	c 2
431	a 6	b 3	c 2
432	a 7	b 3	c 2
433	a 8	b 3	c 2
434	a 9	b 3	c 2
435	a 10	b 3	c 2
436	a 11	b 3	c 2
437	a 12	b 3	c 2
438	a 13	b 3	c 2
439	a 14	b 3	c 2
440	a 15	b 3	c 2
441	a 16	b 3	c 2
442	a 17	b 3	c 2
443	a 18	b 3	c 2
444	a 19	b 3	c 2
445	a 20	b 3	c 2
446	a 21	b 3	c 2
447	a 22	b 3	c 2
448	a 23	b 3	c 2
449	a 24	b 3	c 2
450	a 25	b 3	c 2
451	a 1	b 4	c 2
452	a 2	b 4	c 2
453	a 3	b 4	c 2
454	a 4	b 4	c 2
455	a 5	b 4	c 2
456	a 6	b 4	c 2
457	a 7	b 4	c 2
458	a 8	b 4	c 2
459	a 9	b 4	c 2
460	a 10	b 4	c 2
461	a 11	b 4	c 2
462	a 12	b 4	c 2
463	a 13	b 4	c 2
464	a 14	b 4	c 2
465	a 15	b 4	c 2
466	a 16	b 4	c 2
467	a 17	b 4	c 2
468	a 18	b 4	c 2
469	a 19	b 4	c 2
470	a 20	b 4	c 2

【 0 0 5 5 】

【表11】

No.	Cp	Bridge	Flu
471	a 21	b 4	c 2
472	a 22	b 4	c 2
473	a 23	b 4	c 2
474	a 24	b 4	c 2
475	a 25	b 4	c 2
476	a 1	b 5	c 2
477	a 2	b 5	c 2
478	a 3	b 5	c 2
479	a 4	b 5	c 2
480	a 5	b 5	c 2
481	a 6	b 5	c 2
482	a 7	b 5	c 2
483	a 8	b 5	c 2
484	a 9	b 5	c 2
485	a 10	b 5	c 2
486	a 11	b 5	c 2
487	a 12	b 5	c 2
488	a 13	b 5	c 2
489	a 14	b 5	c 2
490	a 15	b 5	c 2
491	a 16	b 5	c 2
492	a 17	b 5	c 2
493	a 18	b 5	c 2
494	a 19	b 5	c 2
495	a 20	b 5	c 2
496	a 21	b 5	c 2
497	a 22	b 5	c 2
498	a 23	b 5	c 2
499	a 24	b 5	c 2
500	a 25	b 5	c 2
501	a 1	b 6	c 2
502	a 2	b 6	c 2
503	a 3	b 6	c 2
504	a 4	b 6	c 2
505	a 5	b 6	c 2
506	a 6	b 6	c 2
507	a 7	b 6	c 2
508	a 8	b 6	c 2
509	a 9	b 6	c 2
510	a 10	b 6	c 2
511	a 11	b 6	c 2
512	a 12	b 6	c 2
513	a 13	b 6	c 2
514	a 14	b 6	c 2
515	a 15	b 6	c 2
516	a 16	b 6	c 2
517	a 17	b 6	c 2

【0056】

【表 1 2】

No.	Cp	Bridge	Flu
518	a 18	b 6	c 2
519	a 19	b 6	c 2
520	a 20	b 6	c 2
521	a 21	b 6	c 2
522	a 22	b 6	c 2
523	a 23	b 6	c 2
524	a 24	b 6	c 2
525	a 25	b 6	c 2
526	a 1	b 7	c 2
527	a 2	b 7	c 2
528	a 3	b 7	c 2
529	a 4	b 7	c 2
530	a 5	b 7	c 2
531	a 6	b 7	c 2
532	a 7	b 7	c 2
533	a 8	b 7	c 2
534	a 9	b 7	c 2
535	a 10	b 7	c 2
536	a 11	b 7	c 2
537	a 12	b 7	c 2
538	a 13	b 7	c 2
539	a 14	b 7	c 2
540	a 15	b 7	c 2
541	a 16	b 7	c 2
542	a 17	b 7	c 2
543	a 18	b 7	c 2
544	a 19	b 7	c 2
545	a 20	b 7	c 2
546	a 21	b 7	c 2
547	a 22	b 7	c 2
548	a 23	b 7	c 2
549	a 24	b 7	c 2
550	a 25	b 7	c 2
551	a 1	b 8	c 2
552	a 2	b 8	c 2
553	a 3	b 8	c 2
554	a 4	b 8	c 2
555	a 5	b 8	c 2
556	a 6	b 8	c 2
557	a 7	b 8	c 2
558	a 8	b 8	c 2
559	a 9	b 8	c 2
560	a 10	b 8	c 2
561	a 11	b 8	c 2
562	a 12	b 8	c 2
563	a 13	b 8	c 2
564	a 14	b 8	c 2

【 0 0 5 7】

【表 13】

No.	Cp	Bridge	Flu
565	a 15	b 8	c 2
566	a 16	b 8	c 2
567	a 17	b 8	c 2
568	a 18	b 8	c 2
569	a 19	b 8	c 2
570	a 20	b 8	c 2
571	a 21	b 8	c 2
572	a 22	b 8	c 2
573	a 23	b 8	c 2
574	a 24	b 8	c 2
575	a 25	b 8	c 2
576	a 1	b 9	c 2
577	a 2	b 9	c 2
578	a 3	b 9	c 2
579	a 4	b 9	c 2
580	a 5	b 9	c 2
581	a 6	b 9	c 2
582	a 7	b 9	c 2
583	a 8	b 9	c 2
584	a 9	b 9	c 2
585	a 10	b 9	c 2
586	a 11	b 9	c 2
587	a 12	b 9	c 2
588	a 13	b 9	c 2
589	a 14	b 9	c 2
590	a 15	b 9	c 2
591	a 16	b 9	c 2
592	a 17	b 9	c 2
593	a 18	b 9	c 2
594	a 19	b 9	c 2
595	a 20	b 9	c 2
596	a 21	b 9	c 2
597	a 22	b 9	c 2
598	a 23	b 9	c 2
599	a 24	b 9	c 2
600	a 25	b 9	c 2
601	a 1	b 10	c 2
602	a 2	b 10	c 2
603	a 3	b 10	c 2
604	a 4	b 10	c 2
605	a 5	b 10	c 2
606	a 6	b 10	c 2
607	a 7	b 10	c 2
608	a 8	b 10	c 2
609	a 9	b 10	c 2
610	a 10	b 10	c 2
611	a 11	b 10	c 2

【0058】

【表 14】

No.	Cp	Bridge	Flu
612	a 12	b 10	c 2
613	a 13	b 10	c 2
614	a 14	b 10	c 2
615	a 15	b 10	c 2
616	a 16	b 10	c 2
617	a 17	b 10	c 2
618	a 18	b 10	c 2
619	a 19	b 10	c 2
620	a 20	b 10	c 2
621	a 21	b 10	c 2
622	a 22	b 10	c 2
623	a 23	b 10	c 2
624	a 24	b 10	c 2
625	a 25	b 10	c 2
626	a 1	b 11	c 2
627	a 2	b 11	c 2
628	a 3	b 11	c 2
629	a 4	b 11	c 2
630	a 5	b 11	c 2
631	a 6	b 11	c 2
632	a 7	b 11	c 2
633	a 8	b 11	c 2
634	a 9	b 11	c 2
635	a 10	b 11	c 2
636	a 11	b 11	c 2
637	a 12	b 11	c 2
638	a 13	b 11	c 2
639	a 14	b 11	c 2
640	a 15	b 11	c 2
641	a 16	b 11	c 2
642	a 17	b 11	c 2
643	a 18	b 11	c 2
644	a 19	b 11	c 2
645	a 20	b 11	c 2
646	a 21	b 11	c 2
647	a 22	b 11	c 2
648	a 23	b 11	c 2
649	a 24	b 11	c 2
650	a 25	b 11	c 2
651	a 1	b 12	c 2
652	a 2	b 12	c 2
653	a 3	b 12	c 2
654	a 4	b 12	c 2
655	a 5	b 12	c 2
656	a 6	b 12	c 2
657	a 7	b 12	c 2
658	a 8	b 12	c 2

【0059】

【表 1 5】

No.	Cp	Bridge	Flu
659	a 9	b 12	c 2
660	a 10	b 12	c 2
661	a 11	b 12	c 2
662	a 12	b 12	c 2
663	a 13	b 12	c 2
664	a 14	b 12	c 2
665	a 15	b 12	c 2
666	a 16	b 12	c 2
667	a 17	b 12	c 2
668	a 18	b 12	c 2
669	a 19	b 12	c 2
670	a 20	b 12	c 2
671	a 21	b 12	c 2
672	a 22	b 12	c 2
673	a 23	b 12	c 2
674	a 24	b 12	c 2
675	a 25	b 12	c 2
676	a 1	b 13	c 2
677	a 2	b 13	c 2
678	a 3	b 13	c 2
679	a 4	b 13	c 2
680	a 5	b 13	c 2
681	a 6	b 13	c 2
682	a 7	b 13	c 2
683	a 8	b 13	c 2
684	a 9	b 13	c 2
685	a 10	b 13	c 2
686	a 11	b 13	c 2
687	a 12	b 13	c 2
688	a 13	b 13	c 2
689	a 14	b 13	c 2
690	a 15	b 13	c 2
691	a 16	b 13	c 2
692	a 17	b 13	c 2
693	a 18	b 13	c 2
694	a 19	b 13	c 2
695	a 20	b 13	c 2
696	a 21	b 13	c 2
697	a 22	b 13	c 2
698	a 23	b 13	c 2
699	a 24	b 13	c 2
700	a 25	b 13	c 2
701	a 1	b 14	c 2
702	a 2	b 14	c 2
703	a 3	b 14	c 2
704	a 4	b 14	c 2
705	a 5	b 14	c 2

【 0 0 6 0 】

【表 1 6】

No.	Cp	Bridge	Flu
706	a 6	b 14	c 2
707	a 7	b 14	c 2
708	a 8	b 14	c 2
709	a 9	b 14	c 2
710	a 10	b 14	c 2
711	a 11	b 14	c 2
712	a 12	b 14	c 2
713	a 13	b 14	c 2
714	a 14	b 14	c 2
715	a 15	b 14	c 2
716	a 16	b 14	c 2
717	a 17	b 14	c 2
718	a 18	b 14	c 2
719	a 19	b 14	c 2
720	a 20	b 14	c 2
721	a 21	b 14	c 2
722	a 22	b 14	c 2
723	a 23	b 14	c 2
724	a 24	b 14	c 2
725	a 25	b 14	c 2
726	a 1	b 15	c 2
727	a 2	b 15	c 2
728	a 3	b 15	c 2
729	a 4	b 15	c 2
730	a 5	b 15	c 2
731	a 6	b 15	c 2
732	a 7	b 15	c 2
733	a 8	b 15	c 2
734	a 9	b 15	c 2
735	a 10	b 15	c 2
736	a 11	b 15	c 2
737	a 12	b 15	c 2
738	a 13	b 15	c 2
739	a 14	b 15	c 2
740	a 15	b 15	c 2
741	a 16	b 15	c 2
742	a 17	b 15	c 2
743	a 18	b 15	c 2
744	a 19	b 15	c 2
745	a 20	b 15	c 2
746	a 21	b 15	c 2
747	a 22	b 15	c 2
748	a 23	b 15	c 2
749	a 24	b 15	c 2
750	a 25	b 15	c 2
751	a 1	b 1	c 3
752	a 2	b 1	c 3

【 0 0 6 1 】

【表 17】

No.	Cp	Bridge	Flu
753	a 3	b 1	c 3
754	a 4	b 1	c 3
755	a 5	b 1	c 3
756	a 6	b 1	c 3
757	a 7	b 1	c 3
758	a 8	b 1	c 3
759	a 9	b 1	c 3
760	a 10	b 1	c 3
761	a 11	b 1	c 3
762	a 12	b 1	c 3
763	a 13	b 1	c 3
764	a 14	b 1	c 3
765	a 15	b 1	c 3
766	a 16	b 1	c 3
767	a 17	b 1	c 3
768	a 18	b 1	c 3
769	a 19	b 1	c 3
770	a 20	b 1	c 3
771	a 21	b 1	c 3
772	a 22	b 1	c 3
773	a 23	b 1	c 3
774	a 24	b 1	c 3
775	a 25	b 1	c 3
776	a 1	b 2	c 3
777	a 2	b 2	c 3
778	a 3	b 2	c 3
779	a 4	b 2	c 3
780	a 5	b 2	c 3
781	a 6	b 2	c 3
782	a 7	b 2	c 3
783	a 8	b 2	c 3
784	a 9	b 2	c 3
785	a 10	b 2	c 3
786	a 11	b 2	c 3
787	a 12	b 2	c 3
788	a 13	b 2	c 3
789	a 14	b 2	c 3
790	a 15	b 2	c 3
791	a 16	b 2	c 3
792	a 17	b 2	c 3
793	a 18	b 2	c 3
794	a 19	b 2	c 3
795	a 20	b 2	c 3
796	a 21	b 2	c 3
797	a 22	b 2	c 3
798	a 23	b 2	c 3
799	a 24	b 2	c 3

【0062】

【表 1 8】

No.	Cp	Bridge	Flu
800	a 25	b 2	c 3
801	a 1	b 3	c 3
802	a 2	b 3	c 3
803	a 3	b 3	c 3
804	a 4	b 3	c 3
805	a 5	b 3	c 3
806	a 6	b 3	c 3
807	a 7	b 3	c 3
808	a 8	b 3	c 3
809	a 9	b 3	c 3
810	a 10	b 3	c 3
811	a 11	b 3	c 3
812	a 12	b 3	c 3
813	a 13	b 3	c 3
814	a 14	b 3	c 3
815	a 15	b 3	c 3
816	a 16	b 3	c 3
817	a 17	b 3	c 3
818	a 18	b 3	c 3
819	a 19	b 3	c 3
820	a 20	b 3	c 3
821	a 21	b 3	c 3
822	a 22	b 3	c 3
823	a 23	b 3	c 3
824	a 24	b 3	c 3
825	a 25	b 3	c 3
826	a 1	b 4	c 3
827	a 2	b 4	c 3
828	a 3	b 4	c 3
829	a 4	b 4	c 3
830	a 5	b 4	c 3
831	a 6	b 4	c 3
832	a 7	b 4	c 3
833	a 8	b 4	c 3
834	a 9	b 4	c 3
835	a 10	b 4	c 3
836	a 11	b 4	c 3
837	a 12	b 4	c 3
838	a 13	b 4	c 3
839	a 14	b 4	c 3
840	a 15	b 4	c 3
841	a 16	b 4	c 3
842	a 17	b 4	c 3
843	a 18	b 4	c 3
844	a 19	b 4	c 3
845	a 20	b 4	c 3
846	a 21	b 4	c 3

【0 0 6 3】

【表 1 9】

No.	Cp	Bridge	Flu
847	a 22	b 4	c 3
848	a 23	b 4	c 3
849	a 24	b 4	c 3
850	a 25	b 4	c 3
851	a 1	b 5	c 3
852	a 2	b 5	c 3
853	a 3	b 5	c 3
854	a 4	b 5	c 3
855	a 5	b 5	c 3
856	a 6	b 5	c 3
857	a 7	b 5	c 3
858	a 8	b 5	c 3
859	a 9	b 5	c 3
860	a 10	b 5	c 3
861	a 11	b 5	c 3
862	a 12	b 5	c 3
863	a 13	b 5	c 3
864	a 14	b 5	c 3
865	a 15	b 5	c 3
866	a 16	b 5	c 3
867	a 17	b 5	c 3
868	a 18	b 5	c 3
869	a 19	b 5	c 3
870	a 20	b 5	c 3
871	a 21	b 5	c 3
872	a 22	b 5	c 3
873	a 23	b 5	c 3
874	a 24	b 5	c 3
875	a 25	b 5	c 3
876	a 1	b 6	c 3
877	a 2	b 6	c 3
878	a 3	b 6	c 3
879	a 4	b 6	c 3
880	a 5	b 6	c 3
881	a 6	b 6	c 3
882	a 7	b 6	c 3
883	a 8	b 6	c 3
884	a 9	b 6	c 3
885	a 10	b 6	c 3
886	a 11	b 6	c 3
887	a 12	b 6	c 3
888	a 13	b 6	c 3
889	a 14	b 6	c 3
890	a 15	b 6	c 3
891	a 16	b 6	c 3
892	a 17	b 6	c 3
893	a 18	b 6	c 3

【表 2 0】

No.	Cp	Bridge	Flu
894	a 19	b 6	c 3
895	a 20	b 6	c 3
896	a 21	b 6	c 3
897	a 22	b 6	c 3
898	a 23	b 6	c 3
899	a 24	b 6	c 3
900	a 25	b 6	c 3
901	a 1	b 7	c 3
902	a 2	b 7	c 3
903	a 3	b 7	c 3
904	a 4	b 7	c 3
905	a 5	b 7	c 3
906	a 6	b 7	c 3
907	a 7	b 7	c 3
908	a 8	b 7	c 3
909	a 9	b 7	c 3
910	a 10	b 7	c 3
911	a 11	b 7	c 3
912	a 12	b 7	c 3
913	a 13	b 7	c 3
914	a 14	b 7	c 3
915	a 15	b 7	c 3
916	a 16	b 7	c 3
917	a 17	b 7	c 3
918	a 18	b 7	c 3
919	a 19	b 7	c 3
920	a 20	b 7	c 3
921	a 21	b 7	c 3
922	a 22	b 7	c 3
923	a 23	b 7	c 3
924	a 24	b 7	c 3
925	a 25	b 7	c 3
926	a 1	b 8	c 3
927	a 2	b 8	c 3
928	a 3	b 8	c 3
929	a 4	b 8	c 3
930	a 5	b 8	c 3
931	a 6	b 8	c 3
932	a 7	b 8	c 3
933	a 8	b 8	c 3
934	a 9	b 8	c 3
935	a 10	b 8	c 3
936	a 11	b 8	c 3
937	a 12	b 8	c 3
938	a 13	b 8	c 3
939	a 14	b 8	c 3
940	a 15	b 8	c 3

【 0 0 6 5】

【表 2 1】

No.	Cp	Bridge	Flu
941	a 16	b 8	c 3
942	a 17	b 8	c 3
943	a 18	b 8	c 3
944	a 19	b 8	c 3
945	a 20	b 8	c 3
946	a 21	b 8	c 3
947	a 22	b 8	c 3
948	a 23	b 8	c 3
949	a 24	b 8	c 3
950	a 25	b 8	c 3
951	a 1	b 9	c 3
952	a 2	b 9	c 3
953	a 3	b 9	c 3
954	a 4	b 9	c 3
955	a 5	b 9	c 3
956	a 6	b 9	c 3
957	a 7	b 9	c 3
958	a 8	b 9	c 3
959	a 9	b 9	c 3
960	a 10	b 9	c 3
961	a 11	b 9	c 3
962	a 12	b 9	c 3
963	a 13	b 9	c 3
964	a 14	b 9	c 3
965	a 15	b 9	c 3
966	a 16	b 9	c 3
967	a 17	b 9	c 3
968	a 18	b 9	c 3
969	a 19	b 9	c 3
970	a 20	b 9	c 3
971	a 21	b 9	c 3
972	a 22	b 9	c 3
973	a 23	b 9	c 3
974	a 24	b 9	c 3
975	a 25	b 9	c 3
976	a 1	b 10	c 3
977	a 2	b 10	c 3
978	a 3	b 10	c 3
979	a 4	b 10	c 3
980	a 5	b 10	c 3
981	a 6	b 10	c 3
982	a 7	b 10	c 3
983	a 8	b 10	c 3
984	a 9	b 10	c 3
985	a 10	b 10	c 3
986	a 11	b 10	c 3
987	a 12	b 10	c 3

【0 0 6 6】

【表 2 2】

No.	Cp	Bridge	Flu
988	a 13	b 10	c 3
989	a 14	b 10	c 3
990	a 15	b 10	c 3
991	a 16	b 10	c 3
992	a 17	b 10	c 3
993	a 18	b 10	c 3
994	a 19	b 10	c 3
995	a 20	b 10	c 3
996	a 21	b 10	c 3
997	a 22	b 10	c 3
998	a 23	b 10	c 3
999	a 24	b 10	c 3
1000	a 25	b 10	c 3
1001	a 1	b 11	c 3
1002	a 2	b 11	c 3
1003	a 3	b 11	c 3
1004	a 4	b 11	c 3
1005	a 5	b 11	c 3
1006	a 6	b 11	c 3
1007	a 7	b 11	c 3
1008	a 8	b 11	c 3
1009	a 9	b 11	c 3
1010	a 10	b 11	c 3
1011	a 11	b 11	c 3
1012	a 12	b 11	c 3
1013	a 13	b 11	c 3
1014	a 14	b 11	c 3
1015	a 15	b 11	c 3
1016	a 16	b 11	c 3
1017	a 17	b 11	c 3
1018	a 18	b 11	c 3
1019	a 19	b 11	c 3
1020	a 20	b 11	c 3
1021	a 21	b 11	c 3
1022	a 22	b 11	c 3
1023	a 23	b 11	c 3
1024	a 24	b 11	c 3
1025	a 25	b 11	c 3
1026	a 1	b 12	c 3
1027	a 2	b 12	c 3
1028	a 3	b 12	c 3
1029	a 4	b 12	c 3
1030	a 5	b 12	c 3
1031	a 6	b 12	c 3
1032	a 7	b 12	c 3
1033	a 8	b 12	c 3
1034	a 9	b 12	c 3

【 0 0 6 7】

【表 23】

No.	Cp	Bridge	Flu
1035	a 10	b 12	c 3
1036	a 11	b 12	c 3
1037	a 12	b 12	c 3
1038	a 13	b 12	c 3
1039	a 14	b 12	c 3
1040	a 15	b 12	c 3
1041	a 16	b 12	c 3
1042	a 17	b 12	c 3
1043	a 18	b 12	c 3
1044	a 19	b 12	c 3
1045	a 20	b 12	c 3
1046	a 21	b 12	c 3
1047	a 22	b 12	c 3
1048	a 23	b 12	c 3
1049	a 24	b 12	c 3
1050	a 25	b 12	c 3
1051	a 1	b 13	c 3
1052	a 2	b 13	c 3
1053	a 3	b 13	c 3
1054	a 4	b 13	c 3
1055	a 5	b 13	c 3
1056	a 6	b 13	c 3
1057	a 7	b 13	c 3
1058	a 8	b 13	c 3
1059	a 9	b 13	c 3
1060	a 10	b 13	c 3
1061	a 11	b 13	c 3
1062	a 12	b 13	c 3
1063	a 13	b 13	c 3
1064	a 14	b 13	c 3
1065	a 15	b 13	c 3
1066	a 16	b 13	c 3
1067	a 17	b 13	c 3
1068	a 18	b 13	c 3
1069	a 19	b 13	c 3
1070	a 20	b 13	c 3
1071	a 21	b 13	c 3
1072	a 22	b 13	c 3
1073	a 23	b 13	c 3
1074	a 24	b 13	c 3
1075	a 25	b 13	c 3
1076	a 1	b 14	c 3
1077	a 2	b 14	c 3
1078	a 3	b 14	c 3
1079	a 4	b 14	c 3
1080	a 5	b 14	c 3
1081	a 6	b 14	c 3

【0068】

【表 2 4】

No.	Cp	Bridge	Flu
1082	a 7	b 14	c 3
1083	a 8	b 14	c 3
1084	a 9	b 14	c 3
1085	a 10	b 14	c 3
1086	a 11	b 14	c 3
1087	a 12	b 14	c 3
1088	a 13	b 14	c 3
1089	a 14	b 14	c 3
1090	a 15	b 14	c 3
1091	a 16	b 14	c 3
1092	a 17	b 14	c 3
1093	a 18	b 14	c 3
1094	a 19	b 14	c 3
1095	a 20	b 14	c 3
1096	a 21	b 14	c 3
1097	a 22	b 14	c 3
1098	a 23	b 14	c 3
1099	a 24	b 14	c 3
1100	a 25	b 14	c 3
1101	a 1	b 15	c 3
1102	a 2	b 15	c 3
1103	a 3	b 15	c 3
1104	a 4	b 15	c 3
1105	a 5	b 15	c 3
1106	a 6	b 15	c 3
1107	a 7	b 15	c 3
1108	a 8	b 15	c 3
1109	a 9	b 15	c 3
1110	a 10	b 15	c 3
1111	a 11	b 15	c 3
1112	a 12	b 15	c 3
1113	a 13	b 15	c 3
1114	a 14	b 15	c 3
1115	a 15	b 15	c 3
1116	a 16	b 15	c 3
1117	a 17	b 15	c 3
1118	a 18	b 15	c 3
1119	a 19	b 15	c 3
1120	a 20	b 15	c 3
1121	a 21	b 15	c 3
1122	a 22	b 15	c 3
1123	a 23	b 15	c 3
1124	a 24	b 15	c 3
1125	a 25	b 15	c 3
1126	a 1	b 1	c 4
1127	a 2	b 1	c 4
1128	a 3	b 1	c 4

【 0 0 6 9】

【表 25】

No.	Cp	Bridge	Flu
1129	a 4	b 1	c 4
1130	a 5	b 1	c 4
1131	a 6	b 1	c 4
1132	a 7	b 1	c 4
1133	a 8	b 1	c 4
1134	a 9	b 1	c 4
1135	a 10	b 1	c 4
1136	a 11	b 1	c 4
1137	a 12	b 1	c 4
1138	a 13	b 1	c 4
1139	a 14	b 1	c 4
1140	a 15	b 1	c 4
1141	a 16	b 1	c 4
1142	a 17	b 1	c 4
1143	a 18	b 1	c 4
1144	a 19	b 1	c 4
1145	a 20	b 1	c 4
1146	a 21	b 1	c 4
1147	a 22	b 1	c 4
1148	a 23	b 1	c 4
1149	a 24	b 1	c 4
1150	a 25	b 1	c 4
1151	a 1	b 2	c 4
1152	a 2	b 2	c 4
1153	a 3	b 2	c 4
1154	a 4	b 2	c 4
1155	a 5	b 2	c 4
1156	a 6	b 2	c 4
1157	a 7	b 2	c 4
1158	a 8	b 2	c 4
1159	a 9	b 2	c 4
1160	a 10	b 2	c 4
1161	a 11	b 2	c 4
1162	a 12	b 2	c 4
1163	a 13	b 2	c 4
1164	a 14	b 2	c 4
1165	a 15	b 2	c 4
1166	a 16	b 2	c 4
1167	a 17	b 2	c 4
1168	a 18	b 2	c 4
1169	a 19	b 2	c 4
1170	a 20	b 2	c 4
1171	a 21	b 2	c 4
1172	a 22	b 2	c 4
1173	a 23	b 2	c 4
1174	a 24	b 2	c 4
1175	a 25	b 2	c 4

【0070】

【表 26】

No.	Cp	Bridge	Flu
1176	a 1	b 3	c 4
1177	a 2	b 3	c 4
1178	a 3	b 3	c 4
1179	a 4	b 3	c 4
1180	a 5	b 3	c 4
1181	a 6	b 3	c 4
1182	a 7	b 3	c 4
1183	a 8	b 3	c 4
1184	a 9	b 3	c 4
1185	a 10	b 3	c 4
1186	a 11	b 3	c 4
1187	a 12	b 3	c 4
1188	a 13	b 3	c 4
1189	a 14	b 3	c 4
1190	a 15	b 3	c 4
1191	a 16	b 3	c 4
1192	a 17	b 3	c 4
1193	a 18	b 3	c 4
1194	a 19	b 3	c 4
1195	a 20	b 3	c 4
1196	a 21	b 3	c 4
1197	a 22	b 3	c 4
1198	a 23	b 3	c 4
1199	a 24	b 3	c 4
1200	a 25	b 3	c 4
1201	a 1	b 4	c 4
1202	a 2	b 4	c 4
1203	a 3	b 4	c 4
1204	a 4	b 4	c 4
1205	a 5	b 4	c 4
1206	a 6	b 4	c 4
1207	a 7	b 4	c 4
1208	a 8	b 4	c 4
1209	a 9	b 4	c 4
1210	a 10	b 4	c 4
1211	a 11	b 4	c 4
1212	a 12	b 4	c 4
1213	a 13	b 4	c 4
1214	a 14	b 4	c 4
1215	a 15	b 4	c 4
1216	a 16	b 4	c 4
1217	a 17	b 4	c 4
1218	a 18	b 4	c 4
1219	a 19	b 4	c 4
1220	a 20	b 4	c 4
1221	a 21	b 4	c 4
1222	a 22	b 4	c 4

【0071】

【表 27】

No.	Cp	Bridge	Flu
1223	a 23	b 4	c 4
1224	a 24	b 4	c 4
1225	a 25	b 4	c 4
1226	a 1	b 5	c 4
1227	a 2	b 5	c 4
1228	a 3	b 5	c 4
1229	a 4	b 5	c 4
1230	a 5	b 5	c 4
1231	a 6	b 5	c 4
1232	a 7	b 5	c 4
1233	a 8	b 5	c 4
1234	a 9	b 5	c 4
1235	a 10	b 5	c 4
1236	a 11	b 5	c 4
1237	a 12	b 5	c 4
1238	a 13	b 5	c 4
1239	a 14	b 5	c 4
1240	a 15	b 5	c 4
1241	a 16	b 5	c 4
1242	a 17	b 5	c 4
1243	a 18	b 5	c 4
1244	a 19	b 5	c 4
1245	a 20	b 5	c 4
1246	a 21	b 5	c 4
1247	a 22	b 5	c 4
1248	a 23	b 5	c 4
1249	a 24	b 5	c 4
1250	a 25	b 5	c 4
1251	a 1	b 6	c 4
1252	a 2	b 6	c 4
1253	a 3	b 6	c 4
1254	a 4	b 6	c 4
1255	a 5	b 6	c 4
1256	a 6	b 6	c 4
1257	a 7	b 6	c 4
1258	a 8	b 6	c 4
1259	a 9	b 6	c 4
1260	a 10	b 6	c 4
1261	a 11	b 6	c 4
1262	a 12	b 6	c 4
1263	a 13	b 6	c 4
1264	a 14	b 6	c 4
1265	a 15	b 6	c 4
1266	a 16	b 6	c 4
1267	a 17	b 6	c 4
1268	a 18	b 6	c 4
1269	a 19	b 6	c 4

【0072】

【表 2 8】

No.	Cp	Bridge	Flu
1270	a 20	b 6	c 4
1271	a 21	b 6	c 4
1272	a 22	b 6	c 4
1273	a 23	b 6	c 4
1274	a 24	b 6	c 4
1275	a 25	b 6	c 4
1276	a 1	b 7	c 4
1277	a 2	b 7	c 4
1278	a 3	b 7	c 4
1279	a 4	b 7	c 4
1280	a 5	b 7	c 4
1281	a 6	b 7	c 4
1282	a 7	b 7	c 4
1283	a 8	b 7	c 4
1284	a 9	b 7	c 4
1285	a 10	b 7	c 4
1286	a 11	b 7	c 4
1287	a 12	b 7	c 4
1288	a 13	b 7	c 4
1289	a 14	b 7	c 4
1290	a 15	b 7	c 4
1291	a 16	b 7	c 4
1292	a 17	b 7	c 4
1293	a 18	b 7	c 4
1294	a 19	b 7	c 4
1295	a 20	b 7	c 4
1296	a 21	b 7	c 4
1297	a 22	b 7	c 4
1298	a 23	b 7	c 4
1299	a 24	b 7	c 4
1300	a 25	b 7	c 4
1301	a 1	b 8	c 4
1302	a 2	b 8	c 4
1303	a 3	b 8	c 4
1304	a 4	b 8	c 4
1305	a 5	b 8	c 4
1306	a 6	b 8	c 4
1307	a 7	b 8	c 4
1308	a 8	b 8	c 4
1309	a 9	b 8	c 4
1310	a 10	b 8	c 4
1311	a 11	b 8	c 4
1312	a 12	b 8	c 4
1313	a 13	b 8	c 4
1314	a 14	b 8	c 4
1315	a 15	b 8	c 4
1316	a 16	b 8	c 4

【 0 0 7 3 】

【表 2 9】

No.	Cp	Bridge	Flu
1317	a 17	b 8	c 4
1318	a 18	b 8	c 4
1319	a 19	b 8	c 4
1320	a 20	b 8	c 4
1321	a 21	b 8	c 4
1322	a 22	b 8	c 4
1323	a 23	b 8	c 4
1324	a 24	b 8	c 4
1325	a 25	b 8	c 4
1326	a 1	b 9	c 4
1327	a 2	b 9	c 4
1328	a 3	b 9	c 4
1329	a 4	b 9	c 4
1330	a 5	b 9	c 4
1331	a 6	b 9	c 4
1332	a 7	b 9	c 4
1333	a 8	b 9	c 4
1334	a 9	b 9	c 4
1335	a 10	b 9	c 4
1336	a 11	b 9	c 4
1337	a 12	b 9	c 4
1338	a 13	b 9	c 4
1339	a 14	b 9	c 4
1340	a 15	b 9	c 4
1341	a 16	b 9	c 4
1342	a 17	b 9	c 4
1343	a 18	b 9	c 4
1344	a 19	b 9	c 4
1345	a 20	b 9	c 4
1346	a 21	b 9	c 4
1347	a 22	b 9	c 4
1348	a 23	b 9	c 4
1349	a 24	b 9	c 4
1350	a 25	b 9	c 4
1351	a 1	b 10	c 4
1352	a 2	b 10	c 4
1353	a 3	b 10	c 4
1354	a 4	b 10	c 4
1355	a 5	b 10	c 4
1356	a 6	b 10	c 4
1357	a 7	b 10	c 4
1358	a 8	b 10	c 4
1359	a 9	b 10	c 4
1360	a 10	b 10	c 4
1361	a 11	b 10	c 4
1362	a 12	b 10	c 4
1363	a 13	b 10	c 4

【 0 0 7 4 】

【表 3 0】

No.	Cp	Bridge	Flu
1364	a 14	b 10	c 4
1365	a 15	b 10	c 4
1366	a 16	b 10	c 4
1367	a 17	b 10	c 4
1368	a 18	b 10	c 4
1369	a 19	b 10	c 4
1370	a 20	b 10	c 4
1371	a 21	b 10	c 4
1372	a 22	b 10	c 4
1373	a 23	b 10	c 4
1374	a 24	b 10	c 4
1375	a 25	b 10	c 4
1376	a 1	b 11	c 4
1377	a 2	b 11	c 4
1378	a 3	b 11	c 4
1379	a 4	b 11	c 4
1380	a 5	b 11	c 4
1381	a 6	b 11	c 4
1382	a 7	b 11	c 4
1383	a 8	b 11	c 4
1384	a 9	b 11	c 4
1385	a 10	b 11	c 4
1386	a 11	b 11	c 4
1387	a 12	b 11	c 4
1388	a 13	b 11	c 4
1389	a 14	b 11	c 4
1390	a 15	b 11	c 4
1391	a 16	b 11	c 4
1392	a 17	b 11	c 4
1393	a 18	b 11	c 4
1394	a 19	b 11	c 4
1395	a 20	b 11	c 4
1396	a 21	b 11	c 4
1397	a 22	b 11	c 4
1398	a 23	b 11	c 4
1399	a 24	b 11	c 4
1400	a 25	b 11	c 4
1401	a 1	b 12	c 4
1402	a 2	b 12	c 4
1403	a 3	b 12	c 4
1404	a 4	b 12	c 4
1405	a 5	b 12	c 4
1406	a 6	b 12	c 4
1407	a 7	b 12	c 4
1408	a 8	b 12	c 4
1409	a 9	b 12	c 4
1410	a 10	b 12	c 4

【0 0 7 5】

【表 3 1】

No.	Cp	Bridge	Flu
1411	a 11	b 12	c 4
1412	a 12	b 12	c 4
1413	a 13	b 12	c 4
1414	a 14	b 12	c 4
1415	a 15	b 12	c 4
1416	a 16	b 12	c 4
1417	a 17	b 12	c 4
1418	a 18	b 12	c 4
1419	a 19	b 12	c 4
1420	a 20	b 12	c 4
1421	a 21	b 12	c 4
1422	a 22	b 12	c 4
1423	a 23	b 12	c 4
1424	a 24	b 12	c 4
1425	a 25	b 12	c 4
1426	a 1	b 13	c 4
1427	a 2	b 13	c 4
1428	a 3	b 13	c 4
1429	a 4	b 13	c 4
1430	a 5	b 13	c 4
1431	a 6	b 13	c 4
1432	a 7	b 13	c 4
1433	a 8	b 13	c 4
1434	a 9	b 13	c 4
1435	a 10	b 13	c 4
1436	a 11	b 13	c 4
1437	a 12	b 13	c 4
1438	a 13	b 13	c 4
1439	a 14	b 13	c 4
1440	a 15	b 13	c 4
1441	a 16	b 13	c 4
1442	a 17	b 13	c 4
1443	a 18	b 13	c 4
1444	a 19	b 13	c 4
1445	a 20	b 13	c 4
1446	a 21	b 13	c 4
1447	a 22	b 13	c 4
1448	a 23	b 13	c 4
1449	a 24	b 13	c 4
1450	a 25	b 13	c 4
1451	a 1	b 14	c 4
1452	a 2	b 14	c 4
1453	a 3	b 14	c 4
1454	a 4	b 14	c 4
1455	a 5	b 14	c 4
1456	a 6	b 14	c 4
1457	a 7	b 14	c 4

【0076】

【表 3 2】

No.	Cp	Bridge	Flu
1458	a 8	b 14	c 4
1459	a 9	b 14	c 4
1460	a 10	b 14	c 4
1461	a 11	b 14	c 4
1462	a 12	b 14	c 4
1463	a 13	b 14	c 4
1464	a 14	b 14	c 4
1465	a 15	b 14	c 4
1466	a 16	b 14	c 4
1467	a 17	b 14	c 4
1468	a 18	b 14	c 4
1469	a 19	b 14	c 4
1470	a 20	b 14	c 4
1471	a 21	b 14	c 4
1472	a 22	b 14	c 4
1473	a 23	b 14	c 4
1474	a 24	b 14	c 4
1475	a 25	b 14	c 4
1476	a 1	b 15	c 4
1477	a 2	b 15	c 4
1478	a 3	b 15	c 4
1479	a 4	b 15	c 4
1480	a 5	b 15	c 4
1481	a 6	b 15	c 4
1482	a 7	b 15	c 4
1483	a 8	b 15	c 4
1484	a 9	b 15	c 4
1485	a 10	b 15	c 4
1486	a 11	b 15	c 4
1487	a 12	b 15	c 4
1488	a 13	b 15	c 4
1489	a 14	b 15	c 4
1490	a 15	b 15	c 4
1491	a 16	b 15	c 4
1492	a 17	b 15	c 4
1493	a 18	b 15	c 4
1494	a 19	b 15	c 4
1495	a 20	b 15	c 4
1496	a 21	b 15	c 4
1497	a 22	b 15	c 4
1498	a 23	b 15	c 4
1499	a 24	b 15	c 4
1500	a 25	b 15	c 4
1501	a 1	b 1	c 5
1502	a 2	b 1	c 5
1503	a 3	b 1	c 5
1504	a 4	b 1	c 5

【 0 0 7 7 】

【表33】

No.	Cp	Bridge	Flu
1505	a 5	b 1	c 5
1506	a 6	b 1	c 5
1507	a 7	b 1	c 5
1508	a 8	b 1	c 5
1509	a 9	b 1	c 5
1510	a 10	b 1	c 5
1511	a 11	b 1	c 5
1512	a 12	b 1	c 5
1513	a 13	b 1	c 5
1514	a 14	b 1	c 5
1515	a 15	b 1	c 5
1516	a 16	b 1	c 5
1517	a 17	b 1	c 5
1518	a 18	b 1	c 5
1519	a 19	b 1	c 5
1520	a 20	b 1	c 5
1521	a 21	b 1	c 5
1522	a 22	b 1	c 5
1523	a 23	b 1	c 5
1524	a 24	b 1	c 5
1525	a 25	b 1	c 5
1526	a 1	b 2	c 5
1527	a 2	b 2	c 5
1528	a 3	b 2	c 5
1529	a 4	b 2	c 5
1530	a 5	b 2	c 5
1531	a 6	b 2	c 5
1532	a 7	b 2	c 5
1533	a 8	b 2	c 5
1534	a 9	b 2	c 5
1535	a 10	b 2	c 5
1536	a 11	b 2	c 5
1537	a 12	b 2	c 5
1538	a 13	b 2	c 5
1539	a 14	b 2	c 5
1540	a 15	b 2	c 5
1541	a 16	b 2	c 5
1542	a 17	b 2	c 5
1543	a 18	b 2	c 5
1544	a 19	b 2	c 5
1545	a 20	b 2	c 5
1546	a 21	b 2	c 5
1547	a 22	b 2	c 5
1548	a 23	b 2	c 5
1549	a 24	b 2	c 5
1550	a 25	b 2	c 5
1551	a 1	b 3	c 5

【0078】

【表 3 4】

No.	Cp	Bridge	Flu
1552	a 2	b 3	c 5
1553	a 3	b 3	c 5
1554	a 4	b 3	c 5
1555	a 5	b 3	c 5
1556	a 6	b 3	c 5
1557	a 7	b 3	c 5
1558	a 8	b 3	c 5
1559	a 9	b 3	c 5
1560	a 10	b 3	c 5
1561	a 11	b 3	c 5
1562	a 12	b 3	c 5
1563	a 13	b 3	c 5
1564	a 14	b 3	c 5
1565	a 15	b 3	c 5
1566	a 16	b 3	c 5
1567	a 17	b 3	c 5
1568	a 18	b 3	c 5
1569	a 19	b 3	c 5
1570	a 20	b 3	c 5
1571	a 21	b 3	c 5
1572	a 22	b 3	c 5
1573	a 23	b 3	c 5
1574	a 24	b 3	c 5
1575	a 25	b 3	c 5
1576	a 1	b 4	c 5
1577	a 2	b 4	c 5
1578	a 3	b 4	c 5
1579	a 4	b 4	c 5
1580	a 5	b 4	c 5
1581	a 6	b 4	c 5
1582	a 7	b 4	c 5
1583	a 8	b 4	c 5
1584	a 9	b 4	c 5
1585	a 10	b 4	c 5
1586	a 11	b 4	c 5
1587	a 12	b 4	c 5
1588	a 13	b 4	c 5
1589	a 14	b 4	c 5
1590	a 15	b 4	c 5
1591	a 16	b 4	c 5
1592	a 17	b 4	c 5
1593	a 18	b 4	c 5
1594	a 19	b 4	c 5
1595	a 20	b 4	c 5
1596	a 21	b 4	c 5
1597	a 22	b 4	c 5
1598	a 23	b 4	c 5

【0 0 7 9】

【表 3 5】

No.	Cp	Bridge	Flu
1599	a 24	b 4	c 5
1600	a 25	b 4	c 5
1601	a 1	b 5	c 5
1602	a 2	b 5	c 5
1603	a 3	b 5	c 5
1604	a 4	b 5	c 5
1605	a 5	b 5	c 5
1606	a 6	b 5	c 5
1607	a 7	b 5	c 5
1608	a 8	b 5	c 5
1609	a 9	b 5	c 5
1610	a 10	b 5	c 5
1611	a 11	b 5	c 5
1612	a 12	b 5	c 5
1613	a 13	b 5	c 5
1614	a 14	b 5	c 5
1615	a 15	b 5	c 5
1616	a 16	b 5	c 5
1617	a 17	b 5	c 5
1618	a 18	b 5	c 5
1619	a 19	b 5	c 5
1620	a 20	b 5	c 5
1621	a 21	b 5	c 5
1622	a 22	b 5	c 5
1623	a 23	b 5	c 5
1624	a 24	b 5	c 5
1625	a 25	b 5	c 5
1626	a 1	b 6	c 5
1627	a 2	b 6	c 5
1628	a 3	b 6	c 5
1629	a 4	b 6	c 5
1630	a 5	b 6	c 5
1631	a 6	b 6	c 5
1632	a 7	b 6	c 5
1633	a 8	b 6	c 5
1634	a 9	b 6	c 5
1635	a 10	b 6	c 5
1636	a 11	b 6	c 5
1637	a 12	b 6	c 5
1638	a 13	b 6	c 5
1639	a 14	b 6	c 5
1640	a 15	b 6	c 5
1641	a 16	b 6	c 5
1642	a 17	b 6	c 5
1643	a 18	b 6	c 5
1644	a 19	b 6	c 5
1645	a 20	b 6	c 5

【0080】

【表 3 6】

No.	Cp	Bridge	Flu
1646	a 21	b 6	c 5
1647	a 22	b 6	c 5
1648	a 23	b 6	c 5
1649	a 24	b 6	c 5
1650	a 25	b 6	c 5
1651	a 1	b 7	c 5
1652	a 2	b 7	c 5
1653	a 3	b 7	c 5
1654	a 4	b 7	c 5
1655	a 5	b 7	c 5
1656	a 6	b 7	c 5
1657	a 7	b 7	c 5
1658	a 8	b 7	c 5
1659	a 9	b 7	c 5
1660	a 10	b 7	c 5
1661	a 11	b 7	c 5
1662	a 12	b 7	c 5
1663	a 13	b 7	c 5
1664	a 14	b 7	c 5
1665	a 15	b 7	c 5
1666	a 16	b 7	c 5
1667	a 17	b 7	c 5
1668	a 18	b 7	c 5
1669	a 19	b 7	c 5
1670	a 20	b 7	c 5
1671	a 21	b 7	c 5
1672	a 22	b 7	c 5
1673	a 23	b 7	c 5
1674	a 24	b 7	c 5
1675	a 25	b 7	c 5
1676	a 1	b 8	c 5
1677	a 2	b 8	c 5
1678	a 3	b 8	c 5
1679	a 4	b 8	c 5
1680	a 5	b 8	c 5
1681	a 6	b 8	c 5
1682	a 7	b 8	c 5
1683	a 8	b 8	c 5
1684	a 9	b 8	c 5
1685	a 10	b 8	c 5
1686	a 11	b 8	c 5
1687	a 12	b 8	c 5
1688	a 13	b 8	c 5
1689	a 14	b 8	c 5
1690	a 15	b 8	c 5
1691	a 16	b 8	c 5
1692	a 17	b 8	c 5

【0081】

【表 3 7】

No.	Cp	Bridge	Flu
1693	a 18	b 8	c 5
1694	a 19	b 8	c 5
1695	a 20	b 8	c 5
1696	a 21	b 8	c 5
1697	a 22	b 8	c 5
1698	a 23	b 8	c 5
1699	a 24	b 8	c 5
1700	a 25	b 8	c 5
1701	a 1	b 9	c 5
1702	a 2	b 9	c 5
1703	a 3	b 9	c 5
1704	a 4	b 9	c 5
1705	a 5	b 9	c 5
1706	a 6	b 9	c 5
1707	a 7	b 9	c 5
1708	a 8	b 9	c 5
1709	a 9	b 9	c 5
1710	a 10	b 9	c 5
1711	a 11	b 9	c 5
1712	a 12	b 9	c 5
1713	a 13	b 9	c 5
1714	a 14	b 9	c 5
1715	a 15	b 9	c 5
1716	a 16	b 9	c 5
1717	a 17	b 9	c 5
1718	a 18	b 9	c 5
1719	a 19	b 9	c 5
1720	a 20	b 9	c 5
1721	a 21	b 9	c 5
1722	a 22	b 9	c 5
1723	a 23	b 9	c 5
1724	a 24	b 9	c 5
1725	a 25	b 9	c 5
1726	a 1	b 10	c 5
1727	a 2	b 10	c 5
1728	a 3	b 10	c 5
1729	a 4	b 10	c 5
1730	a 5	b 10	c 5
1731	a 6	b 10	c 5
1732	a 7	b 10	c 5
1733	a 8	b 10	c 5
1734	a 9	b 10	c 5
1735	a 10	b 10	c 5
1736	a 11	b 10	c 5
1737	a 12	b 10	c 5
1738	a 13	b 10	c 5
1739	a 14	b 10	c 5

【0082】

【表 38】

No.	Cp	Bridge	Flu
1740	a 15	b 10	c 5
1741	a 16	b 10	c 5
1742	a 17	b 10	c 5
1743	a 18	b 10	c 5
1744	a 19	b 10	c 5
1745	a 20	b 10	c 5
1746	a 21	b 10	c 5
1747	a 22	b 10	c 5
1748	a 23	b 10	c 5
1749	a 24	b 10	c 5
1750	a 25	b 10	c 5
1751	a 1	b 11	c 5
1752	a 2	b 11	c 5
1753	a 3	b 11	c 5
1754	a 4	b 11	c 5
1755	a 5	b 11	c 5
1756	a 6	b 11	c 5
1757	a 7	b 11	c 5
1758	a 8	b 11	c 5
1759	a 9	b 11	c 5
1760	a 10	b 11	c 5
1761	a 11	b 11	c 5
1762	a 12	b 11	c 5
1763	a 13	b 11	c 5
1764	a 14	b 11	c 5
1765	a 15	b 11	c 5
1766	a 16	b 11	c 5
1767	a 17	b 11	c 5
1768	a 18	b 11	c 5
1769	a 19	b 11	c 5
1770	a 20	b 11	c 5
1771	a 21	b 11	c 5
1772	a 22	b 11	c 5
1773	a 23	b 11	c 5
1774	a 24	b 11	c 5
1775	a 25	b 11	c 5
1776	a 1	b 12	c 5
1777	a 2	b 12	c 5
1778	a 3	b 12	c 5
1779	a 4	b 12	c 5
1780	a 5	b 12	c 5
1781	a 6	b 12	c 5
1782	a 7	b 12	c 5
1783	a 8	b 12	c 5
1784	a 9	b 12	c 5
1785	a 10	b 12	c 5
1786	a 11	b 12	c 5

【0083】

【表39】

No.	Cp	Bridge	Flu
1787	a 12	b 12	c 5
1788	a 13	b 12	c 5
1789	a 14	b 12	c 5
1790	a 15	b 12	c 5
1791	a 16	b 12	c 5
1792	a 17	b 12	c 5
1793	a 18	b 12	c 5
1794	a 19	b 12	c 5
1795	a 20	b 12	c 5
1796	a 21	b 12	c 5
1797	a 22	b 12	c 5
1798	a 23	b 12	c 5
1799	a 24	b 12	c 5
1800	a 25	b 12	c 5
1801	a 1	b 13	c 5
1802	a 2	b 13	c 5
1803	a 3	b 13	c 5
1804	a 4	b 13	c 5
1805	a 5	b 13	c 5
1806	a 6	b 13	c 5
1807	a 7	b 13	c 5
1808	a 8	b 13	c 5
1809	a 9	b 13	c 5
1810	a 10	b 13	c 5
1811	a 11	b 13	c 5
1812	a 12	b 13	c 5
1813	a 13	b 13	c 5
1814	a 14	b 13	c 5
1815	a 15	b 13	c 5
1816	a 16	b 13	c 5
1817	a 17	b 13	c 5
1818	a 18	b 13	c 5
1819	a 19	b 13	c 5
1820	a 20	b 13	c 5
1821	a 21	b 13	c 5
1822	a 22	b 13	c 5
1823	a 23	b 13	c 5
1824	a 24	b 13	c 5
1825	a 25	b 13	c 5
1826	a 1	b 14	c 5
1827	a 2	b 14	c 5
1828	a 3	b 14	c 5
1829	a 4	b 14	c 5
1830	a 5	b 14	c 5
1831	a 6	b 14	c 5
1832	a 7	b 14	c 5
1833	a 8	b 14	c 5

【0084】

【表 40】

No.	Cp	Bridge	Flu
1834	a 9	b 14	c 5
1835	a 10	b 14	c 5
1836	a 11	b 14	c 5
1837	a 12	b 14	c 5
1838	a 13	b 14	c 5
1839	a 14	b 14	c 5
1840	a 15	b 14	c 5
1841	a 16	b 14	c 5
1842	a 17	b 14	c 5
1843	a 18	b 14	c 5
1844	a 19	b 14	c 5
1845	a 20	b 14	c 5
1846	a 21	b 14	c 5
1847	a 22	b 14	c 5
1848	a 23	b 14	c 5
1849	a 24	b 14	c 5
1850	a 25	b 14	c 5
1851	a 1	b 15	c 5
1852	a 2	b 15	c 5
1853	a 3	b 15	c 5
1854	a 4	b 15	c 5
1855	a 5	b 15	c 5
1856	a 6	b 15	c 5
1857	a 7	b 15	c 5
1858	a 8	b 15	c 5
1859	a 9	b 15	c 5
1860	a 10	b 15	c 5
1861	a 11	b 15	c 5
1862	a 12	b 15	c 5
1863	a 13	b 15	c 5
1864	a 14	b 15	c 5
1865	a 15	b 15	c 5
1866	a 16	b 15	c 5
1867	a 17	b 15	c 5
1868	a 18	b 15	c 5
1869	a 19	b 15	c 5
1870	a 20	b 15	c 5
1871	a 21	b 15	c 5
1872	a 22	b 15	c 5
1873	a 23	b 15	c 5
1874	a 24	b 15	c 5
1875	a 25	b 15	c 5
1876	a 1	b 1	c 6
1877	a 2	b 1	c 6
1878	a 3	b 1	c 6
1879	a 4	b 1	c 6
1880	a 5	b 1	c 6

【0085】

【表41】

No.	Cp	Bridge	Flu
1881	a 6	b 1	c 6
1882	a 7	b 1	c 6
1883	a 8	b 1	c 6
1884	a 9	b 1	c 6
1885	a 10	b 1	c 6
1886	a 11	b 1	c 6
1887	a 12	b 1	c 6
1888	a 13	b 1	c 6
1889	a 14	b 1	c 6
1890	a 15	b 1	c 6
1891	a 16	b 1	c 6
1892	a 17	b 1	c 6
1893	a 18	b 1	c 6
1894	a 19	b 1	c 6
1895	a 20	b 1	c 6
1896	a 21	b 1	c 6
1897	a 22	b 1	c 6
1898	a 23	b 1	c 6
1899	a 24	b 1	c 6
1900	a 25	b 1	c 6
1901	a 1	b 2	c 6
1902	a 2	b 2	c 6
1903	a 3	b 2	c 6
1904	a 4	b 2	c 6
1905	a 5	b 2	c 6
1906	a 6	b 2	c 6
1907	a 7	b 2	c 6
1908	a 8	b 2	c 6
1909	a 9	b 2	c 6
1910	a 10	b 2	c 6
1911	a 11	b 2	c 6
1912	a 12	b 2	c 6
1913	a 13	b 2	c 6
1914	a 14	b 2	c 6
1915	a 15	b 2	c 6
1916	a 16	b 2	c 6
1917	a 17	b 2	c 6
1918	a 18	b 2	c 6
1919	a 19	b 2	c 6
1920	a 20	b 2	c 6
1921	a 21	b 2	c 6
1922	a 22	b 2	c 6
1923	a 23	b 2	c 6
1924	a 24	b 2	c 6
1925	a 25	b 2	c 6
1926	a 1	b 3	c 6
1927	a 2	b 3	c 6

【0086】

【表 4 2】

No.	Cp	Bridge	Flu
1928	a 3	b 3	c 6
1929	a 4	b 3	c 6
1930	a 5	b 3	c 6
1931	a 6	b 3	c 6
1932	a 7	b 3	c 6
1933	a 8	b 3	c 6
1934	a 9	b 3	c 6
1935	a 10	b 3	c 6
1936	a 11	b 3	c 6
1937	a 12	b 3	c 6
1938	a 13	b 3	c 6
1939	a 14	b 3	c 6
1940	a 15	b 3	c 6
1941	a 16	b 3	c 6
1942	a 17	b 3	c 6
1943	a 18	b 3	c 6
1944	a 19	b 3	c 6
1945	a 20	b 3	c 6
1946	a 21	b 3	c 6
1947	a 22	b 3	c 6
1948	a 23	b 3	c 6
1949	a 24	b 3	c 6
1950	a 25	b 3	c 6
1951	a 1	b 4	c 6
1952	a 2	b 4	c 6
1953	a 3	b 4	c 6
1954	a 4	b 4	c 6
1955	a 5	b 4	c 6
1956	a 6	b 4	c 6
1957	a 7	b 4	c 6
1958	a 8	b 4	c 6
1959	a 9	b 4	c 6
1960	a 10	b 4	c 6
1961	a 11	b 4	c 6
1962	a 12	b 4	c 6
1963	a 13	b 4	c 6
1964	a 14	b 4	c 6
1965	a 15	b 4	c 6
1966	a 16	b 4	c 6
1967	a 17	b 4	c 6
1968	a 18	b 4	c 6
1969	a 19	b 4	c 6
1970	a 20	b 4	c 6
1971	a 21	b 4	c 6
1972	a 22	b 4	c 6
1973	a 23	b 4	c 6
1974	a 24	b 4	c 6

【0087】

【表 4 3】

No.	Cp	Bridge	Flu
1975	a 25	b 4	c 6
1976	a 1	b 5	c 6
1977	a 2	b 5	c 6
1978	a 3	b 5	c 6
1979	a 4	b 5	c 6
1980	a 5	b 5	c 6
1981	a 6	b 5	c 6
1982	a 7	b 5	c 6
1983	a 8	b 5	c 6
1984	a 9	b 5	c 6
1985	a 10	b 5	c 6
1986	a 11	b 5	c 6
1987	a 12	b 5	c 6
1988	a 13	b 5	c 6
1989	a 14	b 5	c 6
1990	a 15	b 5	c 6
1991	a 16	b 5	c 6
1992	a 17	b 5	c 6
1993	a 18	b 5	c 6
1994	a 19	b 5	c 6
1995	a 20	b 5	c 6
1996	a 21	b 5	c 6
1997	a 22	b 5	c 6
1998	a 23	b 5	c 6
1999	a 24	b 5	c 6
2000	a 25	b 5	c 6
2001	a 1	b 6	c 6
2002	a 2	b 6	c 6
2003	a 3	b 6	c 6
2004	a 4	b 6	c 6
2005	a 5	b 6	c 6
2006	a 6	b 6	c 6
2007	a 7	b 6	c 6
2008	a 8	b 6	c 6
2009	a 9	b 6	c 6
2010	a 10	b 6	c 6
2011	a 11	b 6	c 6
2012	a 12	b 6	c 6
2013	a 13	b 6	c 6
2014	a 14	b 6	c 6
2015	a 15	b 6	c 6
2016	a 16	b 6	c 6
2017	a 17	b 6	c 6
2018	a 18	b 6	c 6
2019	a 19	b 6	c 6
2020	a 20	b 6	c 6
2021	a 21	b 6	c 6

【表 4 4】

No.	Cp	Bridge	Flu
2022	a 22	b 6	c 6
2023	a 23	b 6	c 6
2024	a 24	b 6	c 6
2025	a 25	b 6	c 6
2026	a 1	b 7	c 6
2027	a 2	b 7	c 6
2028	a 3	b 7	c 6
2029	a 4	b 7	c 6
2030	a 5	b 7	c 6
2031	a 6	b 7	c 6
2032	a 7	b 7	c 6
2033	a 8	b 7	c 6
2034	a 9	b 7	c 6
2035	a 10	b 7	c 6
2036	a 11	b 7	c 6
2037	a 12	b 7	c 6
2038	a 13	b 7	c 6
2039	a 14	b 7	c 6
2040	a 15	b 7	c 6
2041	a 16	b 7	c 6
2042	a 17	b 7	c 6
2043	a 18	b 7	c 6
2044	a 19	b 7	c 6
2045	a 20	b 7	c 6
2046	a 21	b 7	c 6
2047	a 22	b 7	c 6
2048	a 23	b 7	c 6
2049	a 24	b 7	c 6
2050	a 25	b 7	c 6
2051	a 1	b 8	c 6
2052	a 2	b 8	c 6
2053	a 3	b 8	c 6
2054	a 4	b 8	c 6
2055	a 5	b 8	c 6
2056	a 6	b 8	c 6
2057	a 7	b 8	c 6
2058	a 8	b 8	c 6
2059	a 9	b 8	c 6
2060	a 10	b 8	c 6
2061	a 11	b 8	c 6
2062	a 12	b 8	c 6
2063	a 13	b 8	c 6
2064	a 14	b 8	c 6
2065	a 15	b 8	c 6
2066	a 16	b 8	c 6
2067	a 17	b 8	c 6
2068	a 18	b 8	c 6

【0089】

【表 4 5】

No.	Cp	Bridge	Flu
2069	a 19	b 8	c 6
2070	a 20	b 8	c 6
2071	a 21	b 8	c 6
2072	a 22	b 8	c 6
2073	a 23	b 8	c 6
2074	a 24	b 8	c 6
2075	a 25	b 8	c 6
2076	a 1	b 9	c 6
2077	a 2	b 9	c 6
2078	a 3	b 9	c 6
2079	a 4	b 9	c 6
2080	a 5	b 9	c 6
2081	a 6	b 9	c 6
2082	a 7	b 9	c 6
2083	a 8	b 9	c 6
2084	a 9	b 9	c 6
2085	a 10	b 9	c 6
2086	a 11	b 9	c 6
2087	a 12	b 9	c 6
2088	a 13	b 9	c 6
2089	a 14	b 9	c 6
2090	a 15	b 9	c 6
2091	a 16	b 9	c 6
2092	a 17	b 9	c 6
2093	a 18	b 9	c 6
2094	a 19	b 9	c 6
2095	a 20	b 9	c 6
2096	a 21	b 9	c 6
2097	a 22	b 9	c 6
2098	a 23	b 9	c 6
2099	a 24	b 9	c 6
2100	a 25	b 9	c 6
2101	a 1	b 10	c 6
2102	a 2	b 10	c 6
2103	a 3	b 10	c 6
2104	a 4	b 10	c 6
2105	a 5	b 10	c 6
2106	a 6	b 10	c 6
2107	a 7	b 10	c 6
2108	a 8	b 10	c 6
2109	a 9	b 10	c 6
2110	a 10	b 10	c 6
2111	a 11	b 10	c 6
2112	a 12	b 10	c 6
2113	a 13	b 10	c 6
2114	a 14	b 10	c 6
2115	a 15	b 10	c 6

【0090】

【表 4 6】

No.	Cp	Bridge	Flu
2116	a 16	b 10	c 6
2117	a 17	b 10	c 6
2118	a 18	b 10	c 6
2119	a 19	b 10	c 6
2120	a 20	b 10	c 6
2121	a 21	b 10	c 6
2122	a 22	b 10	c 6
2123	a 23	b 10	c 6
2124	a 24	b 10	c 6
2125	a 25	b 10	c 6
2126	a 1	b 11	c 6
2127	a 2	b 11	c 6
2128	a 3	b 11	c 6
2129	a 4	b 11	c 6
2130	a 5	b 11	c 6
2131	a 6	b 11	c 6
2132	a 7	b 11	c 6
2133	a 8	b 11	c 6
2134	a 9	b 11	c 6
2135	a 10	b 11	c 6
2136	a 11	b 11	c 6
2137	a 12	b 11	c 6
2138	a 13	b 11	c 6
2139	a 14	b 11	c 6
2140	a 15	b 11	c 6
2141	a 16	b 11	c 6
2142	a 17	b 11	c 6
2143	a 18	b 11	c 6
2144	a 19	b 11	c 6
2145	a 20	b 11	c 6
2146	a 21	b 11	c 6
2147	a 22	b 11	c 6
2148	a 23	b 11	c 6
2149	a 24	b 11	c 6
2150	a 25	b 11	c 6
2151	a 1	b 12	c 6
2152	a 2	b 12	c 6
2153	a 3	b 12	c 6
2154	a 4	b 12	c 6
2155	a 5	b 12	c 6
2156	a 6	b 12	c 6
2157	a 7	b 12	c 6
2158	a 8	b 12	c 6
2159	a 9	b 12	c 6
2160	a 10	b 12	c 6
2161	a 11	b 12	c 6
2162	a 12	b 12	c 6

【 0 0 9 1 】

【表 4 7】

No.	Cp	Bridge	Flu
2163	a 13	b 12	c 6
2164	a 14	b 12	c 6
2165	a 15	b 12	c 6
2166	a 16	b 12	c 6
2167	a 17	b 12	c 6
2168	a 18	b 12	c 6
2169	a 19	b 12	c 6
2170	a 20	b 12	c 6
2171	a 21	b 12	c 6
2172	a 22	b 12	c 6
2173	a 23	b 12	c 6
2174	a 24	b 12	c 6
2175	a 25	b 12	c 6
2176	a 1	b 13	c 6
2177	a 2	b 13	c 6
2178	a 3	b 13	c 6
2179	a 4	b 13	c 6
2180	a 5	b 13	c 6
2181	a 6	b 13	c 6
2182	a 7	b 13	c 6
2183	a 8	b 13	c 6
2184	a 9	b 13	c 6
2185	a 10	b 13	c 6
2186	a 11	b 13	c 6
2187	a 12	b 13	c 6
2188	a 13	b 13	c 6
2189	a 14	b 13	c 6
2190	a 15	b 13	c 6
2191	a 16	b 13	c 6
2192	a 17	b 13	c 6
2193	a 18	b 13	c 6
2194	a 19	b 13	c 6
2195	a 20	b 13	c 6
2196	a 21	b 13	c 6
2197	a 22	b 13	c 6
2198	a 23	b 13	c 6
2199	a 24	b 13	c 6
2200	a 25	b 13	c 6
2201	a 1	b 14	c 6
2202	a 2	b 14	c 6
2203	a 3	b 14	c 6
2204	a 4	b 14	c 6
2205	a 5	b 14	c 6
2206	a 6	b 14	c 6
2207	a 7	b 14	c 6
2208	a 8	b 14	c 6
2209	a 9	b 14	c 6

【表 4 8】

No.	Cp	Bridge	Flu
2210	a 10	b 14	c 6
2211	a 11	b 14	c 6
2212	a 12	b 14	c 6
2213	a 13	b 14	c 6
2214	a 14	b 14	c 6
2215	a 15	b 14	c 6
2216	a 16	b 14	c 6
2217	a 17	b 14	c 6
2218	a 18	b 14	c 6
2219	a 19	b 14	c 6
2220	a 20	b 14	c 6
2221	a 21	b 14	c 6
2222	a 22	b 14	c 6
2223	a 23	b 14	c 6
2224	a 24	b 14	c 6
2225	a 25	b 14	c 6
2226	a 1	b 15	c 6
2227	a 2	b 15	c 6
2228	a 3	b 15	c 6
2229	a 4	b 15	c 6
2230	a 5	b 15	c 6
2231	a 6	b 15	c 6
2232	a 7	b 15	c 6
2233	a 8	b 15	c 6
2234	a 9	b 15	c 6
2235	a 10	b 15	c 6
2236	a 11	b 15	c 6
2237	a 12	b 15	c 6
2238	a 13	b 15	c 6
2239	a 14	b 15	c 6
2240	a 15	b 15	c 6
2241	a 16	b 15	c 6
2242	a 17	b 15	c 6
2243	a 18	b 15	c 6
2244	a 19	b 15	c 6
2245	a 20	b 15	c 6
2246	a 21	b 15	c 6
2247	a 22	b 15	c 6
2248	a 23	b 15	c 6
2249	a 24	b 15	c 6
2250	a 25	b 15	c 6
2251	a 1	b 1	c 7
2252	a 2	b 1	c 7
2253	a 3	b 1	c 7
2254	a 4	b 1	c 7
2255	a 5	b 1	c 7
2256	a 6	b 1	c 7

【0093】

【表49】

No.	Cp	Bridge	Flu
2257	a 7	b 1	c 7
2258	a 8	b 1	c 7
2259	a 9	b 1	c 7
2260	a 10	b 1	c 7
2261	a 11	b 1	c 7
2262	a 12	b 1	c 7
2263	a 13	b 1	c 7
2264	a 14	b 1	c 7
2265	a 15	b 1	c 7
2266	a 16	b 1	c 7
2267	a 17	b 1	c 7
2268	a 18	b 1	c 7
2269	a 19	b 1	c 7
2270	a 20	b 1	c 7
2271	a 21	b 1	c 7
2272	a 22	b 1	c 7
2273	a 23	b 1	c 7
2274	a 24	b 1	c 7
2275	a 25	b 1	c 7
2276	a 1	b 2	c 7
2277	a 2	b 2	c 7
2278	a 3	b 2	c 7
2279	a 4	b 2	c 7
2280	a 5	b 2	c 7
2281	a 6	b 2	c 7
2282	a 7	b 2	c 7
2283	a 8	b 2	c 7
2284	a 9	b 2	c 7
2285	a 10	b 2	c 7
2286	a 11	b 2	c 7
2287	a 12	b 2	c 7
2288	a 13	b 2	c 7
2289	a 14	b 2	c 7
2290	a 15	b 2	c 7
2291	a 16	b 2	c 7
2292	a 17	b 2	c 7
2293	a 18	b 2	c 7
2294	a 19	b 2	c 7
2295	a 20	b 2	c 7
2296	a 21	b 2	c 7
2297	a 22	b 2	c 7
2298	a 23	b 2	c 7
2299	a 24	b 2	c 7
2300	a 25	b 2	c 7
2301	a 1	b 3	c 7
2302	a 2	b 3	c 7
2303	a 3	b 3	c 7

【表 5 0】

No.	Cp	Bridge	Flu
2304	a 4	b 3	c 7
2305	a 5	b 3	c 7
2306	a 6	b 3	c 7
2307	a 7	b 3	c 7
2308	a 8	b 3	c 7
2309	a 9	b 3	c 7
2310	a 10	b 3	c 7
2311	a 11	b 3	c 7
2312	a 12	b 3	c 7
2313	a 13	b 3	c 7
2314	a 14	b 3	c 7
2315	a 15	b 3	c 7
2316	a 16	b 3	c 7
2317	a 17	b 3	c 7
2318	a 18	b 3	c 7
2319	a 19	b 3	c 7
2320	a 20	b 3	c 7
2321	a 21	b 3	c 7
2322	a 22	b 3	c 7
2323	a 23	b 3	c 7
2324	a 24	b 3	c 7
2325	a 25	b 3	c 7
2326	a 1	b 4	c 7
2327	a 2	b 4	c 7
2328	a 3	b 4	c 7
2329	a 4	b 4	c 7
2330	a 5	b 4	c 7
2331	a 6	b 4	c 7
2332	a 7	b 4	c 7
2333	a 8	b 4	c 7
2334	a 9	b 4	c 7
2335	a 10	b 4	c 7
2336	a 11	b 4	c 7
2337	a 12	b 4	c 7
2338	a 13	b 4	c 7
2339	a 14	b 4	c 7
2340	a 15	b 4	c 7
2341	a 16	b 4	c 7
2342	a 17	b 4	c 7
2343	a 18	b 4	c 7
2344	a 19	b 4	c 7
2345	a 20	b 4	c 7
2346	a 21	b 4	c 7
2347	a 22	b 4	c 7
2348	a 23	b 4	c 7
2349	a 24	b 4	c 7
2350	a 25	b 4	c 7

【 0 0 9 5 】

【表51】

No.	Cp	Bridge	Flu
2351	a 1	b 5	c 7
2352	a 2	b 5	c 7
2353	a 3	b 5	c 7
2354	a 4	b 5	c 7
2355	a 5	b 5	c 7
2356	a 6	b 5	c 7
2357	a 7	b 5	c 7
2358	a 8	b 5	c 7
2359	a 9	b 5	c 7
2360	a 10	b 5	c 7
2361	a 11	b 5	c 7
2362	a 12	b 5	c 7
2363	a 13	b 5	c 7
2364	a 14	b 5	c 7
2365	a 15	b 5	c 7
2366	a 16	b 5	c 7
2367	a 17	b 5	c 7
2368	a 18	b 5	c 7
2369	a 19	b 5	c 7
2370	a 20	b 5	c 7
2371	a 21	b 5	c 7
2372	a 22	b 5	c 7
2373	a 23	b 5	c 7
2374	a 24	b 5	c 7
2375	a 25	b 5	c 7
2376	a 1	b 6	c 7
2377	a 2	b 6	c 7
2378	a 3	b 6	c 7
2379	a 4	b 6	c 7
2380	a 5	b 6	c 7
2381	a 6	b 6	c 7
2382	a 7	b 6	c 7
2383	a 8	b 6	c 7
2384	a 9	b 6	c 7
2385	a 10	b 6	c 7
2386	a 11	b 6	c 7
2387	a 12	b 6	c 7
2388	a 13	b 6	c 7
2389	a 14	b 6	c 7
2390	a 15	b 6	c 7
2391	a 16	b 6	c 7
2392	a 17	b 6	c 7
2393	a 18	b 6	c 7
2394	a 19	b 6	c 7
2395	a 20	b 6	c 7
2396	a 21	b 6	c 7
2397	a 22	b 6	c 7

【表 5 2】

No.	Cp	Bridge	Flu
2398	a 23	b 6	c 7
2399	a 24	b 6	c 7
2400	a 25	b 6	c 7
2401	a 1	b 7	c 7
2402	a 2	b 7	c 7
2403	a 3	b 7	c 7
2404	a 4	b 7	c 7
2405	a 5	b 7	c 7
2406	a 6	b 7	c 7
2407	a 7	b 7	c 7
2408	a 8	b 7	c 7
2409	a 9	b 7	c 7
2410	a 10	b 7	c 7
2411	a 11	b 7	c 7
2412	a 12	b 7	c 7
2413	a 13	b 7	c 7
2414	a 14	b 7	c 7
2415	a 15	b 7	c 7
2416	a 16	b 7	c 7
2417	a 17	b 7	c 7
2418	a 18	b 7	c 7
2419	a 19	b 7	c 7
2420	a 20	b 7	c 7
2421	a 21	b 7	c 7
2422	a 22	b 7	c 7
2423	a 23	b 7	c 7
2424	a 24	b 7	c 7
2425	a 25	b 7	c 7
2426	a 1	b 8	c 7
2427	a 2	b 8	c 7
2428	a 3	b 8	c 7
2429	a 4	b 8	c 7
2430	a 5	b 8	c 7
2431	a 6	b 8	c 7
2432	a 7	b 8	c 7
2433	a 8	b 8	c 7
2434	a 9	b 8	c 7
2435	a 10	b 8	c 7
2436	a 11	b 8	c 7
2437	a 12	b 8	c 7
2438	a 13	b 8	c 7
2439	a 14	b 8	c 7
2440	a 15	b 8	c 7
2441	a 16	b 8	c 7
2442	a 17	b 8	c 7
2443	a 18	b 8	c 7
2444	a 19	b 8	c 7

【 0 0 9 7 】

【表 5 3】

No.	Cp	Bridge	Flu
2445	a 20	b 8	c 7
2446	a 21	b 8	c 7
2447	a 22	b 8	c 7
2448	a 23	b 8	c 7
2449	a 24	b 8	c 7
2450	a 25	b 8	c 7
2451	a 1	b 9	c 7
2452	a 2	b 9	c 7
2453	a 3	b 9	c 7
2454	a 4	b 9	c 7
2455	a 5	b 9	c 7
2456	a 6	b 9	c 7
2457	a 7	b 9	c 7
2458	a 8	b 9	c 7
2459	a 9	b 9	c 7
2460	a 10	b 9	c 7
2461	a 11	b 9	c 7
2462	a 12	b 9	c 7
2463	a 13	b 9	c 7
2464	a 14	b 9	c 7
2465	a 15	b 9	c 7
2466	a 16	b 9	c 7
2467	a 17	b 9	c 7
2468	a 18	b 9	c 7
2469	a 19	b 9	c 7
2470	a 20	b 9	c 7
2471	a 21	b 9	c 7
2472	a 22	b 9	c 7
2473	a 23	b 9	c 7
2474	a 24	b 9	c 7
2475	a 25	b 9	c 7
2476	a 1	b 10	c 7
2477	a 2	b 10	c 7
2478	a 3	b 10	c 7
2479	a 4	b 10	c 7
2480	a 5	b 10	c 7
2481	a 6	b 10	c 7
2482	a 7	b 10	c 7
2483	a 8	b 10	c 7
2484	a 9	b 10	c 7
2485	a 10	b 10	c 7
2486	a 11	b 10	c 7
2487	a 12	b 10	c 7
2488	a 13	b 10	c 7
2489	a 14	b 10	c 7
2490	a 15	b 10	c 7
2491	a 16	b 10	c 7

【表 5 4】

No.	Cp	Bridge	Flu
2492	a 17	b 10	c 7
2493	a 18	b 10	c 7
2494	a 19	b 10	c 7
2495	a 20	b 10	c 7
2496	a 21	b 10	c 7
2497	a 22	b 10	c 7
2498	a 23	b 10	c 7
2499	a 24	b 10	c 7
2500	a 25	b 10	c 7
2501	a 1	b 11	c 7
2502	a 2	b 11	c 7
2503	a 3	b 11	c 7
2504	a 4	b 11	c 7
2505	a 5	b 11	c 7
2506	a 6	b 11	c 7
2507	a 7	b 11	c 7
2508	a 8	b 11	c 7
2509	a 9	b 11	c 7
2510	a 10	b 11	c 7
2511	a 11	b 11	c 7
2512	a 12	b 11	c 7
2513	a 13	b 11	c 7
2514	a 14	b 11	c 7
2515	a 15	b 11	c 7
2516	a 16	b 11	c 7
2517	a 17	b 11	c 7
2518	a 18	b 11	c 7
2519	a 19	b 11	c 7
2520	a 20	b 11	c 7
2521	a 21	b 11	c 7
2522	a 22	b 11	c 7
2523	a 23	b 11	c 7
2524	a 24	b 11	c 7
2525	a 25	b 11	c 7
2526	a 1	b 12	c 7
2527	a 2	b 12	c 7
2528	a 3	b 12	c 7
2529	a 4	b 12	c 7
2530	a 5	b 12	c 7
2531	a 6	b 12	c 7
2532	a 7	b 12	c 7
2533	a 8	b 12	c 7
2534	a 9	b 12	c 7
2535	a 10	b 12	c 7
2536	a 11	b 12	c 7
2537	a 12	b 12	c 7
2538	a 13	b 12	c 7

【0099】

【表 5 5】

No.	Cp	Bridge	Flu
2539	a 14	b 12	c 7
2540	a 15	b 12	c 7
2541	a 16	b 12	c 7
2542	a 17	b 12	c 7
2543	a 18	b 12	c 7
2544	a 19	b 12	c 7
2545	a 20	b 12	c 7
2546	a 21	b 12	c 7
2547	a 22	b 12	c 7
2548	a 23	b 12	c 7
2549	a 24	b 12	c 7
2550	a 25	b 12	c 7
2551	a 1	b 13	c 7
2552	a 2	b 13	c 7
2553	a 3	b 13	c 7
2554	a 4	b 13	c 7
2555	a 5	b 13	c 7
2556	a 6	b 13	c 7
2557	a 7	b 13	c 7
2558	a 8	b 13	c 7
2559	a 9	b 13	c 7
2560	a 10	b 13	c 7
2561	a 11	b 13	c 7
2562	a 12	b 13	c 7
2563	a 13	b 13	c 7
2564	a 14	b 13	c 7
2565	a 15	b 13	c 7
2566	a 16	b 13	c 7
2567	a 17	b 13	c 7
2568	a 18	b 13	c 7
2569	a 19	b 13	c 7
2570	a 20	b 13	c 7
2571	a 21	b 13	c 7
2572	a 22	b 13	c 7
2573	a 23	b 13	c 7
2574	a 24	b 13	c 7
2575	a 25	b 13	c 7
2576	a 1	b 14	c 7
2577	a 2	b 14	c 7
2578	a 3	b 14	c 7
2579	a 4	b 14	c 7
2580	a 5	b 14	c 7
2581	a 6	b 14	c 7
2582	a 7	b 14	c 7
2583	a 8	b 14	c 7
2584	a 9	b 14	c 7
2585	a 10	b 14	c 7

【0 1 0 0】

【表 5 6】

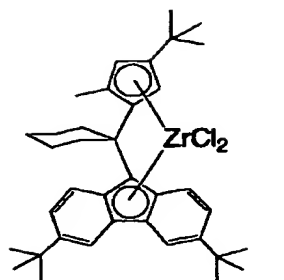
No.	Cp	Bridge	Flu
2586	a 11	b 14	c 7
2587	a 12	b 14	c 7
2588	a 13	b 14	c 7
2589	a 14	b 14	c 7
2590	a 15	b 14	c 7
2591	a 16	b 14	c 7
2592	a 17	b 14	c 7
2593	a 18	b 14	c 7
2594	a 19	b 14	c 7
2595	a 20	b 14	c 7
2596	a 21	b 14	c 7
2597	a 22	b 14	c 7
2598	a 23	b 14	c 7
2599	a 24	b 14	c 7
2600	a 25	b 14	c 7
2601	a 1	b 15	c 7
2602	a 2	b 15	c 7
2603	a 3	b 15	c 7
2604	a 4	b 15	c 7
2605	a 5	b 15	c 7
2606	a 6	b 15	c 7
2607	a 7	b 15	c 7
2608	a 8	b 15	c 7
2609	a 9	b 15	c 7
2610	a 10	b 15	c 7
2611	a 11	b 15	c 7
2612	a 12	b 15	c 7
2613	a 13	b 15	c 7
2614	a 14	b 15	c 7
2615	a 15	b 15	c 7
2616	a 16	b 15	c 7
2617	a 17	b 15	c 7
2618	a 18	b 15	c 7
2619	a 19	b 15	c 7
2620	a 20	b 15	c 7
2621	a 21	b 15	c 7
2622	a 22	b 15	c 7
2623	a 23	b 15	c 7
2624	a 24	b 15	c 7
2625	a 25	b 15	c 7

【0 1 0 1】

上記の表に従えば、No.736のリガンド構造は a 2-b 1-C 3 の組み合わせを意味し、金属部分の MQ_j が $ZrCl_2$ の場合は、下記のメタロセン化合物を例示したことになる。

【0 1 0 2】

【化14】



【0103】

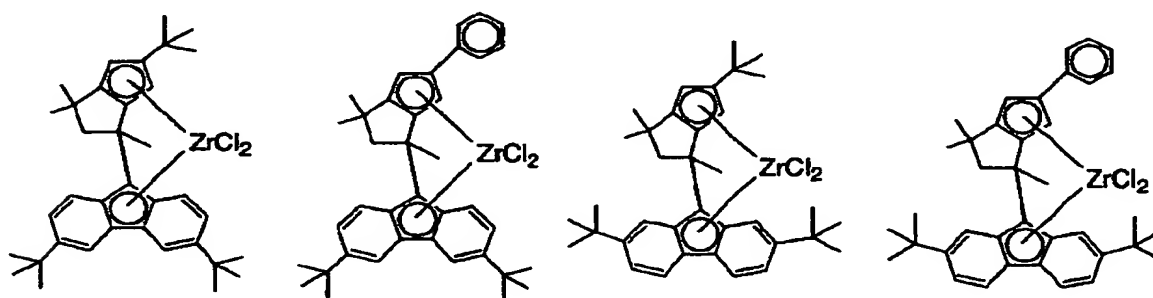
MQ_jの具体的な例示としては、ZrCl₂、ZrBr₂、ZrMe₂、Zr(OTs)₂、Zr(OMs)₂、Zr(OTf)₂、TiCl₂、TiBr₂、TiMe₂、Ti(OTs)₂、Ti(OMs)₂、Ti(OTf)₂、HfCl₂、HfBr₂、HfMe₂、Hf(OTs)₂、Hf(OMs)₂、Hf(OTf)₂などを挙げる事ができる。

【0104】

さらに、Cp環の置換基と、架橋部の置換基が互いに結合して環を形成したメタロセン化合物として、例えば下記のような化合物を挙げる事ができる。

【0105】

【化15】



【0106】

次に、本発明のメタロセン化合物を、オレフィン重合用触媒として用いる場合の好ましい態様につき、具体的に説明する。

本発明の方法によって製造されたメタロセン化合物をオレフィン重合用触媒として用いる場合、触媒成分は

(A) 上記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物、

さらに必要に応じて、

(C) 微粒子状担体

から構成される。

【0107】

以下に触媒を形成する成分 (B)、成分 (C) について具体的に説明する。

(B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる (B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

(B-1a) 一般式 $R_m^a Al (OR^n)^p H_q X_r$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

【0108】

(B-1b) 一般式 $M^2 Al R_4^a$

(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)

で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

(B-1c) 一般式 $R^a R^b M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdを示す。)

で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

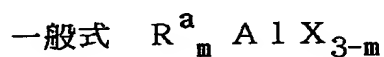
【0109】

前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1～15、好ましくは 1～4 の炭化水素基を示し、 m は好ましくは 1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。)

で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a は炭素原子数が 1～15、好ましくは 1～4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。)

で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a は炭素原子数が 1～15、好ましくは 1～4 の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)

で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1～15、好ましくは 1～4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

【0 1 1 0】

(B-1a)に属するアルミニウム化合物としてより具体的には

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニ

ウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

$(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R_{2.5}^a Al (OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド) などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウ

ムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【 0 1 1 1 】

また (B-1a) に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して 2 以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることもできる。このような化合物として具体的には、

$(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$
などを挙げることもできる。

【 0 1 1 2 】

前記 (B-1b) に属する化合物としては、

$LiAl(C_2H_5)_4$

$LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることもできる。

さらにその他にも、(B-1) 有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシ

ウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【 0 1 1 3 】

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような(B-1) 有機金属化合物は、1 種単独でまたは2 種以上組み合わせて用いられる。

【 0 1 1 4 】

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【 0 1 1 5 】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収さ

れた上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0116】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

なお、トリメチルアルミニウムから調製されるアルミノキサンは、メチルアルミノキサンあるいはMAOと呼ばれ、特によく用いられる化合物である。

【0117】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

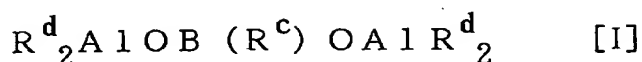
【0118】

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式 [I]

〕で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることできる。

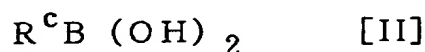
【0119】



(式中、 R^c は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。 R^d は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。)

前記一般式 [I] で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式 [II] で表されるアルキルボロン酸と有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、 -80°C ～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0120】



(式中、 R^c は前記と同じ基を示す。)

前記一般式 [II] で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0121】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、上述した(B-1)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて

て用いられる。

【0122】

上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(B-3) メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられるメタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げる事ができる。

【0123】

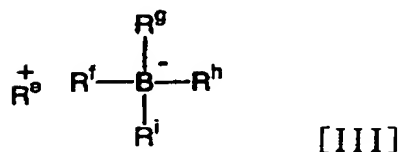
具体的には、ルイス酸としては、 BR_3 (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえば トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0124】

イオン化イオン性化合物としては、たとえば下記一般式[III]で表される化合物が挙げられる。

【0125】

【化16】



【0126】

式中、 R^e としては、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

$R^f \sim R^i$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

【0127】

前記カルベニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス（メチルフェニル）カルベニウムカチオン、トリス（ジメチルフェニル）カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられる。

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-プロピル）アンモニウムカチオン、トリス（*n*-ブチル）アンモニウムカチオン、トリス（*n*-ペンチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオン、*N,N*-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの*N,N*-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0128】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリス（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリス（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

上記のうち、 R^e としては、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルベニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0129】

カルベニウム塩として具体的には、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボ

•

【0 1 3 0】

アンモニウム塩としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩などを挙げることができる。

トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（*p*-トリル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（*o*-トリル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（2,4-ジメチルフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（3,5-ジメチルフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（4-トリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（*o*-トリル）ボレートなどが挙げられる。

【0 1 3 1】

N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、

ル) ボレートなどが挙げられる。

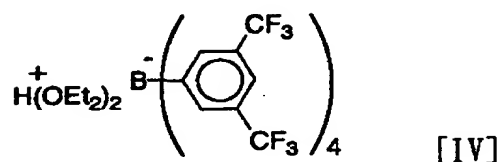
【 0 1 3 2 】

ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ (1-プロピル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

さらに、フェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、あるいは下記式 [IV] または [V] で表されるボレート化合物などを挙げることができる。

【 0 1 3 3 】

【化 1 7】

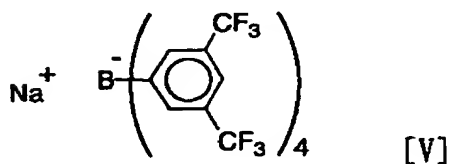


【 0 1 3 4 】

(式中、Et はエチル基を示す。)

【 0 1 3 5 】

【化 1 8】



【 0 1 3 6 】

ボラン化合物として具体的には、たとえば

デカボラン (14)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ウンデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカクロロデカボレート、

ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドドデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【 0 1 3 7 】

カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン (1 4)、1,3-ジカルバノナボラン (1 3)、6,9-ジカルバデカボラン (1 4)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン (1 3)、2,7-ジカルバウンデカボラン (1 3)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムブromo-1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (1 4)、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (1 2)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカボレート (1 3)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (1 2)、トリ (n-ブチル) アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート (1 2)、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリブromoオクタヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【 0 1 3 8 】

上記のような (B-3) イオン化イオン性化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合せて用いられる。

(C) 微粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる (C) 微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機化合物としては多孔質酸化物及び塩化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgCl_2 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、また

はこれらを含む混合物、たとえば $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ 、 MgO-MgCl_2 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0139】

なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

また、微粒子状担体としてイオン交換性層状珪酸塩を用いることもできる。イオン交換性層状珪酸塩を用いた場合は、担体として機能に加えて、そのイオン交換性の性質及び層状構造を利用することにより、アルキルアルミノキサンのような有機アルミニウムオキシ化合物の使用量を減らすことも可能である。イオン交換性層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出されるが、特に天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。イオン交換性層状珪酸塩の具体例としては、カオリナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ベントナイト、スメクタイト、パーミキュライト、合成雲母、合成ヘクトライト等を挙げることができる。

【0140】

このような(C)微粒子状担体は、種類および製法によりその性状は異なるが、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。該担体は、必要に応じて $80 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して用いられる。

【0141】

さらに、本発明に用いることのできる微粒子状担体(C)としては、粒径が $5 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-

メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の α -オレフィンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体、またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体、またはこれら重合体にアクリル酸、アクリル酸エステル、無水マレイン酸等の極性モノマーを共重合またはグラフト重合させて得られる、極性官能基を有する重合体を例示することができる。

【0142】

重合の際には、各触媒成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分(B)(以下単に「成分(B)」という。)とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(3) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(4) 成分(A)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒を、重合器に添加する方法。

(6) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(7) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(9) 成分 (A) と成分 (B) とを微粒子状担体 (C) に担持した触媒を、成分 (B) と予め接触させた触媒成分を、重合器に添加する方法。この場合各々の成分 (B) は、同一でも異なってもよい。

(10) 成分 (A) と成分 (B) とを微粒子状担体 (C) に担持した触媒を、成分 (B) と予め接触させた触媒成分、および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分 (B) は、同一でも異なってもよい。

【0143】

上記の微粒子状担体 (C) に成分 (A) および成分 (B) が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。この予備重合された固体触媒成分は、通常固体触媒成分 1 g 当たり、ポリオレフィンが 0.1 ~ 1000 g、好ましくは 0.3 ~ 500 g、特に好ましくは 1 ~ 200 g の割合で予備重合されて構成されている。

【0144】

また、重合を円滑に進行させる目的で、帯電防止剤やアンチファウリング剤などを併用したり担体上に担持してもよい。

このような予備重合された固体触媒成分は、通常固体触媒成分 1 g 当たり、ポリオレフィンが 0.1 ~ 1000 g、好ましくは 0.3 ~ 500 g、特に好ましくは 1 ~ 200 g の量で予備重合されて構成される。

【0145】

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、重合に用いる α -オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0146】

重合を行うに際して、成分 (A) は、反応容積 1 リットル当り、通常 10^{-8} ~

10^{-2} モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。

成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-1)/M]が、通常0.01~5000、好ましくは0.05~2000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-2)/M]が、通常10~5000、好ましくは20~2000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-3)/M]が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

【0147】

また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50~200℃、好ましくは0~170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~10MPaゲージ圧、好ましくは常圧~5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0148】

重合に際して生成ポリマーの分子量や重合活性を制御する目的で水素を添加することができ、その量はオレフィン1kgあたり0.001~100NL程度が適当である。

本発明において、重合反応に供給されるオレフィンとしては、炭素数2~20のオレフィン、特に炭素数2~10の α -オレフィンが好ましい。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン、スチレン等が挙げられる。

【0149】

また、さらにブタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン等の炭素数4~20のジエン、あるいは、ジシクロペンタジエン、ノルボ

ルネン、メチルノルボルネン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン等の環状オレフィン、あるいは、アリルトリメチルシラン、ビニルトリメチルシラン等のケイ素含有オレフィン等が挙げられる。

【0150】

本発明においては、製造することを目的としているポリオレフィンが、少なくとも2種類以上のオレフィンからなる共重合体であり、従ってこれらのオレフィンは2種類以上を組み合わせる重合し、ポリオレフィンを製造する。この時、用いるオレフィンの少なくとも一つは、炭素数4以下の α -オレフィンであることが好ましい。

【0151】

本発明のオレフィン重合用触媒を用いて、2種類以上のオレフィンを組み合わせる重合する場合、高重合活性、良共重合性等の利点があり、また望ましい性能を持つ共重合体を得られるという特徴を有する。このような2種以上のオレフィンを組み合わせた共重合体として、炭素数3ないし8の α -オレフィンから選ばれる1種類の α -オレフィン単位が50ないし99.9モル%、及びそれ以外の α -オレフィン及びエチレンから選ばれるオレフィン単位が50ないし0.1モル%からなる共重合体が例示される。

【0152】

このような共重合体として、プロピレン単位が50ないし99.5モル%、及びエチレン及び/または他の α -オレフィン単位が50ないし0.5モル%からなる共重合体がある。

また、プロピレン単位が95ないし99.5モル%、及びエチレン及び/または他の α -オレフィン単位が5ないし0.5モル%からなるランダム共重合体は、 ^{13}C -NMRスペクトル測定から求められるペンタッド (pentad) アイソタクティック分率が90%以上、2,1-挿入と1,3-挿入がいずれも0.05%以下、MFR (メルトフローレート) が0.01~1000 g/10分、好ましくは0.01~500 g/10分、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定した分子量 (M_w , M_n) から算出した分子量分布 (M_w/M_n) が1~3、好ましくは1~2.5、より好ましくは1~2.3であり、デカン可溶部量

(重合体をn-デカンで150℃、2時間処理した後に室温に戻し、n-デカンに溶解した重量%)が2重量%以下、好ましくは1重量%以下のものである。

【0153】

【発明の効果】

本発明で見出されたメタロセン化合物及びそれを含むオレフィン重合用触媒は、オレフィン重合性能に優れており、工業的に極めて価値がある。

また本発明で得られる共重合体、中でもプロピレン系ランダム共重合体は、弾性率、耐インパクト性に優れ、透明性に優れている。

【0154】

【実施例】

以下に実施例を示しさらに本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

本発明において、重合体の融点(T_m)は、示差走査熱量測定(DSC)によって、240℃で10分間保持した重合体サンプルを、30℃まで冷却して5分間保持した後に、10℃/分で昇温させたときの結晶熔融ピークから算出した。

【0155】

分子量(M_w 、 M_n)は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定した。

デカン可溶部量は、重合体をn-デカンで150℃、2時間処理した後に室温に戻し、n-デカンに溶解した重量%を測定した。

重合体の立体規則性(mmmm、2,1-挿入、1,3-挿入)は、 ^{13}C -NMRスペクトル測定から算出した。

【0156】

極限粘度 $[\eta]$ は、135℃デカリン中で測定を行った。

MFR(メルトフローレート)は、ポリマーを230℃で6分間加熱した後、測定を行った。

【0157】

【実施例1】

[ジメチルメチレン(3-メチル-5-tert-ブチルシクロペンタジエニル)フルオレ

ニルジルコニウムジクロライドの合成]

(1) 1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエン

窒素雰囲気下でtert-ブチルマグネシウムクロライド/ジエチルエーテル溶液(450 ml、0.90 mol、2.0 mol/l 溶液)に脱水ジエチルエーテル(350 ml)を加えた溶液に、氷冷下で0℃を保ちながら3-メチルシクロペンテノン(43.7 g、0.45 mmol)の脱水ジエチルエーテル(150 ml)溶液を滴下し、さらに室温で15時間攪拌した。反応溶液に塩化アンモニウム(80.0 g、1.50 mol)の水(350 ml)溶液を、氷冷下で0℃を保ちながら滴下した。この溶液に水(2500 ml)を加え攪拌した後、有機層を分離して水で洗浄した。この有機層に、氷冷下で0℃を保ちながら10%塩酸水溶液(82 ml)を加えた後、室温で6時間攪拌した。この反応液の有機層を分離し、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留(45-47℃/10 mmHg)することにより14.6 gの淡黄色の液体を得た。分析値を以下に示す。

【0158】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 6.31 + 6.13 + 5.94 + 5.87 (s + s + t + d、2H)、3.04 + 2.95 (s + s、2H)、2.17 + 2.09 (s + s、3H)、1.27 (d、9H)

(2) 3-tert-ブチル-1,6,6-トリメチルフルベン

窒素雰囲気下で1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエン(13.0 g、95.6 mmol)の脱水メタノール(130 ml)溶液に、氷冷下で0℃を保ちながら脱水アセトン(55.2 g、950.4 mmol)を滴下し、更にピロリジン(68.0 g、956.1 mmol)を滴下した後、室温で4日間攪拌した。反応液をジエチルエーテル(400 ml)で希釈後、水(400 ml)を加えた。有機層を分離し、0.5Nの塩酸水溶液(150 ml × 4)、水(200 ml × 3)飽和食塩水(150 ml)で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留(70-80℃/0.1 mmHg)することにより10.5 gの黄色の

液体を得た。分析値を以下に示す。

【0159】

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 6.23 (s, 1H)、6.05 (d, 1H)、2.23 (s, 3H)、2.17 (d, 6H)、1.17 (s, 9H)

(3) 2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-フルオレニルプロパン

フルオレン (10.1g、60.8mmol) のTHF (300ml) 溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (40ml、61.6mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で5時間攪拌した (濃褐色溶液)。この溶液を再度氷冷し、3-tert-ブチル-1,6,6-トリメチルフルベン (11.7g、66.5mmol) のTHF (300ml) 溶液を窒素雰囲気下で滴下した。室温で14時間攪拌した後得られた褐色溶液を氷冷し、水 (200ml) を加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して橙褐色オイルを得た。このオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン) で精製して3.8gの黄色オイルを得た。分析値を以下に示す。

【0160】

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.70 (d, 4H)、7.34-7.26 (m, 6H)、7.18-7.11 (m, 6H)、6.17 (s, 1H)、6.01 (s, 1H)、4.42 (s, 1H)、4.27 (s, 1H)、3.01 (s, 2H)、2.87 (s, 2H)、2.17 (s, 3H)、1.99 (s, 3H)、2.10 (s, 9H)、1.99 (s, 9H)、1.10 (s, 6H)、1.07 (s, 6H)

(4) ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライド

氷冷下で2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-フルオレニルプロパン (1.14g、3.3mmol) のジエチルエーテル (25ml) 溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (5.0ml、7.7mmol)

1) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で14時間攪拌して桃色スラリーを得た。このスラリーに -78°C でジルコニウムテトラクロライド (0.77 g 、 3.3 mmol) を加え、 -78°C で数時間攪拌し、室温で65時間攪拌した。得られた黒褐色スラリーを濾過し、濾物をジエチルエーテル 10 ml で洗浄した後、ジクロロメタンで抽出して赤色溶液を得た。この溶液の溶媒を減圧留去して 0.53 g の赤橙色の固体を得た。分析値を以下に示す。

【0161】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz 、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 8.11–8.02 (m、3H)、7.82 (d、1H)、7.56–7.45 (m、2H)、7.23–7.17 (m、2H)、6.08 (d、1H)、5.72 (d、1H)、2.59 (s、3H)、2.41 (s、3H)、2.30 (s、3H)、1.08 (s、9H)

【0162】

【実施例2】

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 3-tert-ブチル-5-メチル-6,6-ペンタメチレンフルベン

脱水メタノール (50 ml) に1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエン (0.5 g 、 3.68 mmol) とシクロヘキサノン (3.81 ml 、 36.8 mmol) を加え、ピロリジン (3.07 ml 、 36.8 mmol) を 0°C で滴下し、室温で7日間反応させた。 0°C で水 (20 ml) を加え、エーテルで抽出した後、有機層を水洗、続いて無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して黄色液体 0.8 g を得た。分析値を以下に示す。

【0163】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz 、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 6.26 (s、1H)、6.10 (s、1H)、2.71 (dd、2H)、2.61 (dd、2H)、2.27 (d、3H)、1.80–1.61 (m、6H)、1.17 (s、9H)

(2) 1-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-1-フル

オレニルシクロヘキサン

フルオレン (0.8 g, 4.5 mmol) の THF (40 ml) 溶液に、氷冷下で *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (2.9 ml, 4.6 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 6 時間攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に 3-*tert*-ブチル-5-メチル-6,6-ペンタメチレンフルベン (1.0 g, 4.8 mmol) の THF (15 ml) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で 16 時間攪拌した後に水 (30 ml) を加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して淡黄色液体を得た。この液体をヘキサンを溶離液としてシリカゲルカラムに通し、得られたヘキサン溶液から溶媒を減圧下で除去して淡黄色固体を得た。分析値を以下に示す。

【0164】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 中、TMS 基準) δ 7.64 (d, 2 H)、7.34–7.24 (m, 4 H)、7.16–7.10 (m, 2 H)、5.79 (s, 1 H)、4.02 (s, 1 H)、2.87–2.77 (s + s, 3 H)、2.26–2.00 (m, 2 H)、1.75–1.60 (s + s, 3 H)、1.55–1.23 (m, 8 H)、1.12 (d, 9 H)

(3) シクロヘキシリデン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライド

氷冷下で 1-(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-1-フルオレニルシクロヘキサン (1.3 g, 3.3 mmol) の THF (40 ml) 溶液に *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (4.8 ml, 6.8 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 16 時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去して赤橙色の固体を得た。この固体に -78°C でジクロロメタン (150 ml) を加えて攪拌溶解し、次いでこの溶液を -78°C に冷却したジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 (1.1 g, 2.9 mmol) のジクロロメタン (10 ml) 懸濁液に加え、 -78°C で 6 時間攪拌し、室温で一昼夜攪拌した。この反応溶液から溶媒を減圧下で除去し朱色の固体を得た。さらに、この固体をジエチルエーテルで抽出、セライト濾過し、濾液を濃縮することで析

出した赤褐色の固体 18 mg を母液から分離した。分析値を以下に示す。

【0165】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 8.10 (m、2 H)、7.90 (d、1 H)、7.76 (d、1 H)、7.56–7.46 (m、2 H)、7.28–7.18 (m、2 H)、6.07 (d、1 H)、5.72 (d、1 H)、3.73 (br、1 H)、3.34 (br、1 H)、2.55–2.33 (m、2 H)、2.27 (s、3 H)、2.05–1.64 (m、6 H)、1.08 (s、9 H)

【0166】

【参考例】

〔3,6-ジ-tert-ブチルフルオレンの合成〕

(1) 4,4'-Di-*t*-butyldiphenylmethaneの合成

300 ml 二口フラスコを十分に窒素置換し、 AlCl_3 38.4 g (289 mmol) を入れ、 CH_3NO_2 80 ml を加えて溶解しこれを 1. の溶液とした。滴下ロートと磁気攪拌子を備えた 500 ml 三口フラスコを十分に窒素置換し、これに *di*phenylmethane 25.6 g (152 mmol) と 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenol 43.8 g (199 mmol) を入れ、 CH_3NO_2 80 ml を加えて溶解した。攪拌しながら氷浴で冷却した。1. の溶液を 35 分かけて滴下した後、反応液を 12℃ で 1 h 攪拌した。反応液を氷水 500 ml 中に注ぎ、ヘキサン 800 ml で抽出した。有機層を 5% aq NaOH 600 ml で洗浄、続いて MgSO_4 で乾燥した。 MgSO_4 をろ別後、溶媒をエバポレートして得られたオイルを -78℃ に冷却して固体を析出させ、それをろ過で回収し、EtOH 300 ml で洗浄した。減圧下乾燥して 4,4'-*Di-t*-butyldiphenylmethane を得た。収量 18.9 g

(2) 2,2'-Diiodo-4,4'-Di-*t*-butyldiphenylmethaneの合成

磁気攪拌子を備えた 200 ml のフラスコに 4,4'-*Di-t*-butyldiphenylmethane 1.95 g (6.96 mmol) と $\text{HI} \cdot \text{O}_4$ 0.78 g (3.48 mmol)、 I_2 1.55 g (6.12 mmol)、conc H_2SO_4 0.48 ml を入れた。これに酢酸 17.5 ml、水 3.75 ml を加え、攪拌しながら 90℃ に加熱し 5 h 反応させた。反応液を氷水 50 ml 中に注ぎ、 Et_2O で抽出した。有機層を飽和 aq NaHSO_4 1

0 0 m l で洗淨、続いて Na_2CO_3 を添加し、攪拌後 Na_2CO_3 をろ別。さらに有機層を水 8 0 0 m l で洗淨後、 Mg_2SO_4 を加えて乾燥した。 Mg_2SO_4 ろ別後、溶媒を留去して黄色オイルを得た。カラムクロマトグラフィにより精製し、2,2'-Diiodo-4,4'-Di-*t*-butyldiphenylmethaneを得た。収量3.21g

(3) 3,6-di-*t*-Butylfluoreneの合成

5 0 m l ニ口フラスコに2,2'-Diiodo-4,4'-Di-*t*-butyldiphenylmethane 3.21g (6. 0 3 m m o l)、銅粉 2. 8 9 g (4 7. 0 m m o l) を入れ、230℃に加熱し、攪拌しながら5hr反応させた。アセトンで抽出し、溶媒留去の後、赤褐色オイルを得た。カラムクロマトグラフィにより薄黄色のオイルを得た。未反応原料を含むフラクションは再度カラムにかけて目的物のみ回収した。メタノールで再結晶して白色固体を得た。収量1. 0 8 g

【0 1 6 7】

【実施例3】

[ジメチルメチレン(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成]

(1) 2-(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) プロパン

3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレン (0. 9 g、3. 4 m m o l) のTHF (3 0 m l) 溶液に、氷冷下で*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (2. 1 m l、3. 4 m m o l) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で6時間攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に3-*tert*-ブチル-5, 6, 6-トリメチルフルベン (0. 6 g、3. 5 m m o l) のTHF (1 5 m l) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で12時間攪拌した後に水 (3 0 m l) を加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して固体を得た。この固体を熱メタノールから再結晶して1. 2 gの淡黄色の固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7. 7 2 (d、2 H)、7. 1 8-7. 0 5 (m、4 H)、6. 1 8-5. 9 9 (s + s、1 H)、4. 3 2-4. 1 8 (s + s、1 H)、3. 0 0-2. 9 0 (s + s、2 H)、

2. 13-1. 98 (t+s, 3H)、1. 38 (s, 18H)、1. 19 (s, 9H)、1. 10 (d, 6H)

(2) ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド

氷冷下で 2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) プロパン (1. 3 g, 2. 8 mmol) のジエチルエーテル (40 ml) 溶液に n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (3. 6 ml, 5. 8 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 16 時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去して赤橙色の固体を得た。この固体に -78℃ でジクロロメタン (150 ml) を加えて攪拌溶解し、次いでこの溶液を -78℃ に冷却したジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 (1. 0 g, 2. 7 mmol) のジクロロメタン (10 ml) 懸濁液に加え、-78℃ で 6 時間攪拌し、室温で一昼夜攪拌した。この反応溶液から溶媒を減圧下で除去しオレンジ色の固体を得た。さらに、この固体をトルエンで抽出、セライト濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去した後、ジエチルエーテルから再結晶し 0. 18 g のオレンジ色の固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 中、TMS 基準) δ 7. 98 (dd, 2H)、7. 90 (d, 1H)、7. 69 (d, 1H)、7. 32-7. 25 (m, 2H)、6. 01 (d, 1H)、5. 66 (d, 1H)、2. 54 (s, 3H)、2. 36 (s, 3H)、2. 28 (s, 1H)、1. 43 (d, 18H)、1. 08 (s, 9H)

【0168】

【実施例 4】

[シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成]

(1) 1-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-1-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) シクロヘキサン

窒素雰囲気下、3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン (0. 81 g, 2. 91 mmol) の THF (40 ml) 溶液に、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (

1. 91 ml、3.06 mmol) を 0℃ で滴下後、室温で 16 時間攪拌した。続けて窒素雰囲気下、この溶液に 3-tert-ブチル-5-メチル-6,6-ペンタメチレンフルベン (0.69 g、3.20 mmol) の THF (30 ml) 溶液を 0℃ で滴下し、室温で 16 時間攪拌し、反応させた。反応後、水 (30 ml) を加え、エーテルで抽出し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥して得られた溶液を減圧下で溶媒を留去して黄色固体 1.26 g を得た。分析値を以下に示す。

【0169】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS 基準) δ 7.64 (d、2H)、7.22 (d、2H)、7.15 (d、d、2H)、6.10、5.76 (1H)、3.89 (s、1H)、2.82–2.58 (2H)、1.70 (s、3H)、1.38 (s、18H)、1.09 (s、9H)、2.26–1.25 (10H)

(2) シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド

氷冷下で 1-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-1-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) シクロヘキサン (1.22 g、2.47 mmol) の THF (50 ml) 溶液に n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (3.39 ml、5.43 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 16 時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去し、赤橙色の固体を得た。この固体に、-78℃ に冷却したジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 (0.93 g、2.47 mmol) のジクロロメタン (100 ml) 溶液を加え、自然に室温に昇温しながら攪拌を続け、反応させた。得られた赤色懸濁液をセライトでろ過しリチウムクロライドを除去した後、オレンジ色のろ液にトルエン (10 ml) を加え、固体が析出するまで濃縮した。そのまま -20℃ に冷却し、析出した固体を回収後、再度トルエンで再結晶して 27 mg の赤色固体を得た。分析値を以下に示す。

【0170】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS 基準) δ 8.02 (d、1

H)、7.97 (d、1H)、7.76 (d、1H)、7.62 (d、1H)、
7.33-7.29 (d、d、2H)、6.01 (d、1H)、5.66 (d、
1H)、3.69 (br、d、1H)、3.29 (br、d、1H)、2.25
(s、3H)、2.54~1.53 (m、8H)、1.44 (s、9H)、1.
43 (s、9H)、1.07 (s、9H)

【0171】

【実施例5】

〔ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) プロパン

2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン (0.9 g、3.4 mmol) のTHF (30 ml) 溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (2.1 ml、3.4 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で6時間攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に3-tert-ブチル-5,6,6-トリメチルフルベン (0.6 g、3.5 mmol) のTHF (15 ml) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で12時間攪拌した後に水 (30 ml) を加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して1.1 gの粗生成物を得た。これを精製することなく、そのまま次の反応に用いた。

(2) ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド

氷冷下で2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) プロパン (0.87 g、1.92 mmol) のTHF (50 ml) 溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (2.88 ml、4.60 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で16時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去し、赤橙色の固体を得た。この固体に、-78℃に冷却したジルコニウムテトラクロライド (THF) 2錯体 (0.72 g、1.92 mmol) のジクロロメタン (100 ml) 溶液を加え、自

然に室温に昇温しながら攪拌を続け、反応させた。得られた赤色懸濁液をセライトでろ過しリチウムクロライドを除去した後、オレンジ色のろ液にトルエン（10 ml）を加え、固体が析出するまで濃縮した。そのまま -20°C に冷却し、析出した固体を回収後、再度トルエンで再結晶して17 mgの赤色固体を得た。分析値を以下に示す。

【0172】

$^1\text{H-NMR}$ （270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準） δ 7.96（d、1H）、 δ 7.94（s、1H）、 δ 7.93（d、1H）、7.69（s、1H）、7.59（d、1H）、7.53（d、1H）、6.03（d、1H）、5.68（d、1H）、2.60（s、1H）、2.41（s、1H）、2.31（s、1H）、1.32（s、18H）、1.08（s、9H）

【0173】

【実施例6】

〔ジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

充分に窒素置換した50 mlの二つ口フラスコ中に、シリカ担持メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で0.72 mmol入れ、ヘプタン20 mlに懸濁させた。その懸濁液に、実施例1で得られた赤橙色の固体0.65 mg（1.3 μmol ）をトルエン溶液として加えた後、次いでアルキルアルミニウムとしてトリイソブチルアルミニウム（0.33 mmol）とトリエチルアルミニウム（1.0 mmol）を加え、30分攪拌して触媒懸濁液とした。充分に窒素置換した2000 mlのオートクレーブに400 gのプロピレンと2 NLのエチレンガスを仕込み、上記の触媒懸濁液を添加し、3.0～3.5 MPaの圧力下、60 $^{\circ}\text{C}$ で60分重合した。重合後メタノールを加えて重合を停止し、プロピレンをパージしてポリマーを得た。真空下80 $^{\circ}\text{C}$ で6時間乾燥した。得られたポリマーは127 gであった。このポリマーは $T_m=128^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{MFR}=5.5\text{ g}/10\text{分}$ 、デカン可溶部量=0.2 wt%であった。

【0174】

【実施例 7】

〔ジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

エチレンの仕込み量を 3 NL に代えた以外は、実施例 6 と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは 146 g であった。このポリマーは $T_m = 124^\circ\text{C}$ 、 $MFR = 5.5 \text{ g}/10\text{分}$ 、デカン可溶部量 = 0.3 wt % であった。

【0175】

【実施例 8】

〔ジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

シリカ担持メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で 0.52 mmol 使用し、アルキルアルミニウムとしてトリエチルアルミニウム（1.3 mmol）のみを使用した以外は、実施例 6 と同様の方法で重合を行った。得られたポリマーは 79 g であった。このポリマーは $T_m = 124^\circ\text{C}$ 、 $MFR = 7.5 \text{ g}/10\text{分}$ 、であった。デカン可溶部量 = 0.2 wt % であった。

【0176】

【実施例 9】

〔ジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

実施例 5 で得られたオレンジ色の固体 0.8 mg を用いた以外は、実施例 6 と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは 97 g であった。このポリマーは $T_m = 126^\circ\text{C}$ 、 $MFR = 2.0 \text{ g}/10\text{分}$ 、デカン可溶部量 = 0.2 wt % であった。

【0177】

【実施例 10】

〔ジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

エチレンの仕込み量を4NLに代えた以外は、実施例9と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは142gであった。このポリマーは $T_m = 116^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{MFR} = 4.1\text{ g}/10\text{分}$ 、デカン可溶部量=0.3wt%であった。

【0178】

【実施例11】

〔シクロヘキシリデン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

実施例2で得られたオレンジ色の固体0.7mgを用いた以外は、実施例6と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは89gであった。このポリマーは $T_m = 126^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{MFR} = 13.0\text{ g}/10\text{分}$ 、デカン可溶部量=0.2wt%であった。

【0179】

【実施例12】

〔シクロヘキシリデン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

エチレンの仕込み量を3NLに代えた以外は、実施例11と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは107gであった。このポリマーは $T_m = 122^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{MFR} = 18.0\text{ g}/10\text{分}$ 、デカン可溶部量=0.5wt%であった。

【0180】

【実施例13】

〔シクロヘキシリデン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプ

ロピレンとエチレンのバルク共重合]

実施例 4 で得られたオレンジ色の固体 1. 3 m g を用い、エチレンの仕込み量を 4 N L に代えた以外は、実施例 6 と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは 2 9 7 g であった。このポリマーは $T_m = 141$ °C、MFR = 5 8 g / 10 分、デカン可溶部量 = 0. 3 w t % であった。

【0 1 8 1】

【実施例 1 4】

[シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合]

エチレンの仕込み量を 5 N L に代えた以外は、実施例 1 3 と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは 2 8 4 g であった。このポリマーは $T_m = 137$ °C、MFR = 9 7 g / 10 分、デカン可溶部量 = 0. 6 w t % であった。

【0 1 8 2】

【実施例 1 5】

[ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンと 1-ブテンの加圧溶液重合]

十分に窒素置換した 2 0 0 0 m l の重合装置に、9 0 0 m l の乾燥ヘキサンと 1-ブテン 3 0 g を常温で仕込んだ後、重合装置内温を 7 0 °C に昇温しプロピレンで 7 k / G に加圧した。実施例 1 で得られた赤橙色の固体 1. 0 m g (2 μ m o l) のトルエン溶液にアルミニウム換算で 0. 9 m m o l のメチルアルミノキサン (アルベマール社製) を加えた触媒溶液とトリイソブチルアルミニウム (1. 0 m m o l) を重合装置内に添加し、内温 7 0 °C、プロピレン圧 7 k / G を保ちながら 3 0 分重合した。重合後メタノールを加えて重合を停止し、脱圧後、メタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下 1 3 0 °C、1 2 時間乾燥した。得られたポリマーは 9. 9 5 g であった。 $T_m = 102. 7$ °C であり、極限粘度 $[\eta] = 0. 89$ (d l / g) であった。

【0183】

【実施例16】

1-ブテンの仕込みを60gにした以外は実施例15と同様の方法で重合を行った。得られたポリマーは7.31gであった。 $T_m = 73.6^{\circ}\text{C}$ であり、極限粘度 $[\eta] = 0.94$ (dl/g)であった。

【0184】

【実施例17】

十分に窒素置換した2000mlの重合装置に、750mlの乾燥ヘキサンと1-ブテン40gを常温で仕込んだ後、重合装置内温を50℃に昇温しプロピレンで7k/Gに加圧した。実施例1で得られた赤橙色の固体1.5mg (3 μmol) のトルエン溶液にアルミニウム換算で1.35mmolのメチルアルミノキサン (アルベマール社製) を加えた触媒溶液とトリイソブチルアルミニウム (1.0mmol) を重合装置内に添加し、内温50℃、プロピレン圧7k/Gを保ちながら30分重合した。重合後メタノールを加えて重合を停止し、脱圧後、メタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130℃、12時間乾燥した。得られたポリマーは30.0gであった。 $T_m = 108.1^{\circ}\text{C}$ であり、極限粘度 $[\eta] = 2.13$ (dl/g)であった。

【0185】

【実施例18】

乾燥ヘキサンの仕込み700ml、1-ブテンの仕込みを60gにした以外は実施例17と同様の方法で重合を行った。得られたポリマーは39.0gであった。 $T_m = 80.0^{\circ}\text{C}$ であり、極限粘度 $[\eta] = 1.83$ (dl/g)であった。

【0186】

【実施例19】

十分に窒素置換した1000mlの重合装置に、830mlの乾燥ヘキサンと1-ブテン70mlを常温で仕込んだ後、重合装置内温を40℃に昇温しプロピレンで5k/Gに加圧した。実施例1で得られた赤橙色の固体1.5mg (3 μmol) のトルエン溶液にアルミニウム換算で1.35mmolのメチルアルミノキサン (アルベマール社製) を加えた触媒溶液とトリイソブチルアルミニウム

(1. 0 mm o 1) を重合装置に添加し、内温 4 0 °C、プロピレン圧 5 k / G を保ちながら 4 0 分重合した。重合後メタノールを加えて重合を停止し、脱圧後、メタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下 1 3 0 °C、1 2 時間乾燥した。得られたポリマーは 2 5 . 5 g であった。T_m = 1 0 0 . 7 °C であり、極限粘度 $[\eta] = 3 . 4 1$ (d l / g) であった。

【0 1 8 7】

【実施例 2 0】

乾燥ヘキサンの仕込みを 8 1 0 m l、1 - ブテンの仕込みを 9 0 m l にした以外は実施例 1 9 と同様の方法で重合を行った。得られたポリマーは 2 3 . 8 g であった。T_m = 9 0 . 6 °C であり、極限粘度 $[\eta] = 3 . 5 6$ (d l / g) であった。

【0 1 8 8】

【実施例 2 1 ~ 2 4】

実施例 1 7 ~ 2 0 で得られた試料ポリマーからフィルムを作成し、物性特性を測定した。

〔フィルムの作成と物性〕

プレス板上に厚さ 0 . 1 mm のアルミシート、ポリエチレンテレフタレート (P E T) シート、および中央を 1 5 c m × 1 5 c m 角に切り取った厚さ 0 . 1 mm のアルミシートをこの順に敷き、この中央 (切り抜かれた部分) に 3 . 3 g の試料ポリマーを置いた。次いで P E T シート、アルミ製の板、プレス板をこの順にさらに重ねる。

【0 1 8 9】

上記プレス板ではさまれた試料ポリマーを 2 0 0 °C のホットプレスの中に入れ、約 7 分間の予熱を行った後、試料ポリマー内の気泡を取り除く為、加圧 (5 0 k g / c m² G) 脱圧操作を数回繰り返す。次いで最後に 1 0 0 k g / c m² G に昇圧し、2 分間加圧加熱する。脱圧後プレス板をプレス機から取り出し、0 °C に圧着部が保たれた別のプレス機に移し 1 0 0 k g / c m² G で 4 分間加圧冷却を行った後、脱圧し、試料ポリマーを取り出す。このようにして約 0 . 1 5 ~ 0 . 1 7 mm の均一な厚さのフィルムを得た。得られたフィルムの物性特性を表 1 に

示す。

【0190】

なおフィルムの物性は以下のようにして測定した。

1. Δ ヘイズ (%) :

厚さ1 mmの試験片を用いて、日本電色工業(株)製のデジタル濁度計「DH-20D」を用いてヘイズを測定した。

さらに80℃で3日間熱処理を行い、同様にヘイズを測定し、熱処理前と熱処理後のヘイズの差を Δ ヘイズとした。

【0191】

2. ヒートシール温度(℃) :

ヒートシーラーにより、このフィルム同士を所定の温度で2 kg/cm²の荷重をかけ、1秒間圧着して得た幅15 mmの試料を剥離速度20 mm/分、剥離角度180度で剥離を行ったときの剥離抵抗力が300 gのときの温度をヒートシール温度とした。

【0192】

3. フィルムインパクト (KJ/m)

ASTM D3420に準拠して23℃にて測定を行った。

4. 静摩擦係数 :

ASTM-D1894に準拠して測定を行った。

5. アンチブロッキング性 :

重ね合わせた2枚のフィルムについて以下のような条件で密着させた後、ASTM-D1893に準拠して測定を行った。

【0193】

密着条件は、50℃、10 kg荷重、24時間放置後である。

【0194】

【表 5 7】

表 5 8

	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4
試料ポリマー	実施例17で得られたポリマー	実施例18で得られたポリマー	実施例19で得られたポリマー	実施例20で得られたポリマー
ヒートシール温度 (℃)	1 1 0	8 3	1 0 0	9 0
アンチブロッキング性 (mN / c m)	3	1 8	1	1 5
Δ ハイズ	0	0	未測定	未測定
静摩擦係数	0 . 9	1 . 4	1	1 . 2
フィルムインパクト 強度 (K J / m)	1 0 . 1	5 . 7	8 . 7	8 . 5

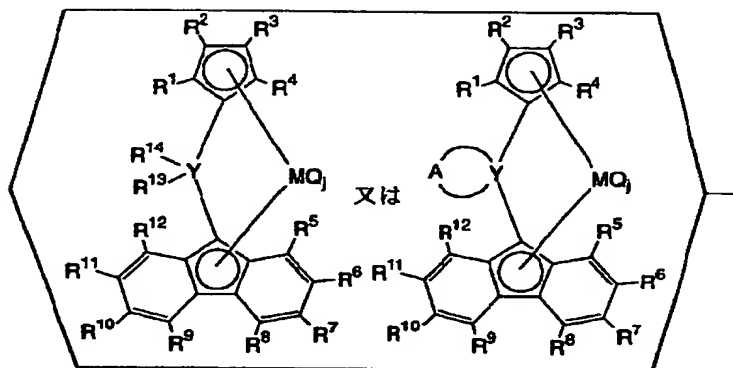
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係るオレフィン重合触媒の調製方法の一例を示す説明図である。

【書類名】 図面

【図 1】

遷移金属成分



M : 周期表第 4 族金属、
 R³ : 炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基
 R¹、R²、R⁴ ~ R¹⁴ : 水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基
 Y : 炭素またはケイ素 A : 2 価の炭化水素基
 Q はハロゲン、炭化水素基等
 j は 1 ~ 4 の整数

有機金属成分

(有機金属化合物)

(有機アルミニウムオキシ化合物)

(イオン化イオン性化合物)

オレフィンの単独
重合

第三成分

(担 体)

(有機化合物成分)

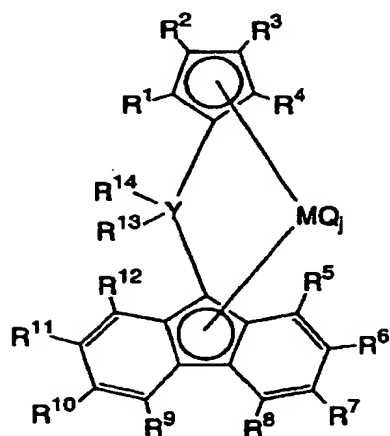
【書類名】 要約書

【要約】

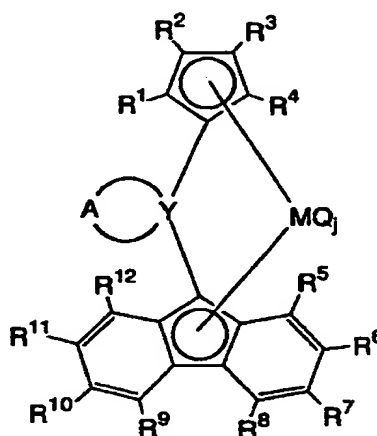
【課題】 新規なメタロセン化合物とそれを含むオレフィン重合用触媒、及びポリオレフィンの製造方法を提供すること。

【解決手段】 メタロセン化合物は、下記一般式（１）または（２）で表される。

【化１】



(1)



(2)

（式中、 R^3 は炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、Mは周期表第4族金属、Yは炭素またはケイ素、Aは2価の炭化水素基、Qはハロゲン、炭化水素基等、jは1～4の整数。）。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)